Über

Abkömmlinge des Cyklobutans.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

(II. Sektion)

der

Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt im März 1905 von

Wolfgang von Schmaedel

aus München.

München.

Druck von Val. Höfling, Lämmerstrafse Nr. 1.

1905.

Über

Abkömmlinge des Cyklobutans.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

(II. Sektion)

der

Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt im März 1905 von

Wolfgang von Schmaedel

aus München.

München.

Druck von Val. Höfling, Lämmerstrafse Nr. 1.

1905.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549027_0211

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Prof. Dr. R. Willstätter, auf dessen Anregung und unter dessen liebenswürdiger Leitung diese Arbeit entstand, sowie Herrn Geheimrat Prof. Dr. Adolf Ritter von Baeyer für das meinen Studien entgegengebrachte Interesse auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Inhaltsübersicht.

Seite.

Einleitung 9

Theoretischer Teil.

I. Kapitel: Cyklobutendibromid

1. Cyklobutylamin 16
2. Cyklobuten und Butadiën 17
3. Bromverbindungen
   a) Butadiëndibromid 20
   b) Cyklobutendibromid 22

II. Kapitel: Versuche zur Darstellung von Cyklobutadiën

1. Cyklobutendibromid mit Di- und Trimethylamin . . 23
2. Cyklobutendibromid und Chinolin 25
3. Cyklobutendibromid und Kali, Bromcyklobuten . . 26
4. Bromcyklobuten mit Chinolin und Trimethylamin . . 29

Experimenteller Teil.

I. Teil: Ausgangsmaterial

1. Cyklobutandicarbonsäureester 30
2. Cyklobutandicarbonsäure 33
3. Cyklobutancarbonsäure 34
4. Cyklobutancarbonsäurechlorid 34
5. Cyklobutancarbonsäureamid 36
6. Cyklobutylaminchlorhydrat 37

II. Teil: Abkömmlinge des Cyklobutans

I. Kapitel: Cyklobuten

1. Cyklobutyltrimethylammoniumjodid 38
2. Cyklobutyltrimethylammoniumhydroxyd 40
   a) Cyklobutyldimethylamin 41
   b) Cyklobuten 43

II. Kapitel: Cyklobutendibromid

1. Rohes Cyklobutendibromid 43
2. Butadiëndibromid 44
3. Reines Cyklobutendibromid 44
4. Tetramethyldiaminobuten 45

III. Kapitel: Versuche zur Darstellung von Cyklobutadiën

1. Cyklobutendibromid und Dimethylamin in der Hitze . 46
2. Cyklobutendibromid und Trimethylamin 47
3. Cyklobutendibromid und Chinolin 49

Seite

IV. Kapitel: Bromcyklobuten und Acetylen

1. Cyklobutendibromid und Kali 53
2. Bromcyklobuten 54
3. Bromcyklobuten und Chinolin 56
4. Bromcyklobuten und Trimethylamin 57

Abkürzungen.

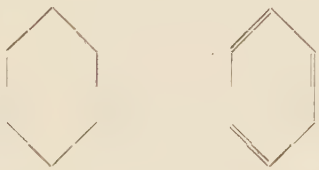
A. Liebigs Annalen der Chemie und Pharmacie.
B. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.
Bl. Bulletin de la société chimique de Paris.
Ch. C. Chemisches Centralblatt.
C. r. Comptes rendus des séances de l'académie des sciences. Paris.
J. pr. Journal für praktische Chemie.
J. Ch. S. Journal of the chemical Society. London.
M. Monatsheft für Chemie. Wien.
Smp. Schmelzpunkt.
Sdp. Siedepunkt.

Einleitung.

Den Grundstein zur systematischen Erforschung der aromatischen Verbindungen legte Kekulé[1]) im Jahre 1865 durch Aufstellung der ersten Benzolformel.

Von den beiden, gleichzeitig durch ihn vorgeschlagenen Formen

I. II.



bevorzugte Kekulé selbst die zweite, nach welcher die sechs Kohlenstoffatome mit je drei Valenzen einfach bzw. doppelt untereinander zu einem geschlossenen Ringe verbunden sind.

Diese Art der Konstitutionsauffassung wird zahlreichen Anforderungen gerecht, welche sich aus den Erfahrungen bezüglich der Bildungsweise, der Additions- und Spaltungsreaktionen des Benzols ergeben.

Dagegen vermag sie ohne ergänzende Hypothese die beobachteten Isomerien nicht zu erklären. Man kennt nur drei Disubstionsprodukte $C_6H_4R_1R_2$, während die Kekulé'sche Formel vier als möglich erscheinen läfst.

Kekulé[2]) selbst baute seine Theorie weiter aus, indem er annahm, dafs die einfachen und doppelten Bindungen des Sechsrings in

1) „Kekulé, Lehrbuch d. org. Chemie" II, 493; Bl. I, 98 (1865); A. 137 129 (1866).

2) A. 162, 86 (1872).

ihrer Anordnung kein starres System bilden, sondern dafs sie oscillieren, dafs sie sich also in stetem gegenseitigem Wechsel befinden.

Durch diese Hypothese kommt auch in der Kekulé'schen Formel, welche streng genommen nur eine Phase dieser oscillatorischen Bewegung wiedergibt, die Identität der Orthostellungen 1, 2 und 1, 6 zum Ausdruck.

Weniger gut erklärt bleibt der gesättigte Charakter des Benzols, da die Annahme von drei doppelten Bindungen im gewöhnlichen Sinne mit seinem Verhalten gegen Oxydationsmittel, z. B. seiner Beständigkeit gegen Permanganat, nicht im Einklang steht.

Überlegen ist in diesem Punkte die Diagonalformel von Claus[1]),

in welcher durch diagonale Bindung der vierten Kohlenstoffvalenzen der grofsen Stabilität des Benzols Rechnung getragen wird. Auch läfst sie z. B. bei der Bildung von Reduktionsprodukten das Auftreten doppelter Bindungen zu, und macht so den eigentümlichen Sprung vom aromatischen zum aliphatischen Charakter begreiflich, wie er namentlich durch die klassischen Untersuchungen von Bayers[2]) an der Terephthalsäure und ihren Hydroderivaten nachgewiesen worden ist.

Da die Erfahrung die Existenz von Parabindungen im Benzol, wie sie die Claus'sche Formel bedingt, in keinem Falle bestätigt hat[3]), wurde dieselbe durch von Baeyer und Armstrong[4]) erweitert.

In der zentrischen Formel

1) B. 20, 1422 (1887).

2) A. 245, 103 (1888); 251, 257 (1889); 256, 1 (1890); 258, 1 (1890); 269, 176 (1892); 278, 88 (1894).

3) A. 269, 181 (1892); B. 23, 1279 (1890).

4) v. Baeyer, A. 269, 181 (1892). Armstrong, J. Ch. S. 51, 264 (1887).

sättigen sich die vierten Kohlenstoffvalenzen nicht als Parabindungen gegenseitig ab, sondern halten sich in zentraler Richtung das Gleichgewicht.

von Baeyer[1]) sieht in diesen radial gerichteten Valenzen innere Druckkräfte, welche je nach ihrer verfügbaren Anzahl einen mehr oder minder hohen Festigkeitsgrad der Kohlenstoffbindung hervorzurufen vermögen, wie er z. B. am Benzol, Hydrobenzol und Phloroglucin[2]) studiert worden ist.

Damit kehrt die zentrische Formel zu dem ursprünglichen Sechseckschema von Kekulé zurück[3]), das von einer Erklärung der Bindungsweise der vierten Valenzen zunächst Abstand nimmt.

In neuester Zeit hat Thiele[4]) durch seine Theorie der konjugierten Doppelbindungen und ihre Anwendung auf das Benzol die Kekulé'sche Formel wieder in den Vordergrund gestellt.

J. Thiele zog aus Untersuchungen von Baeyers und Fittigs[5]) über die Konstitution mehrfach ungesättigter Säuren und aus eigenen allgemeinen Versuchen über die Addition mehrfach ungesättigter Verbindungen, z. B. der Cinnamenylacrylsäure, dem Benzil etc., die Schlufsfolgerung, dafs mehrfach ungesättigte Komplexe wie

C=C—C=C und
O=C—C=O

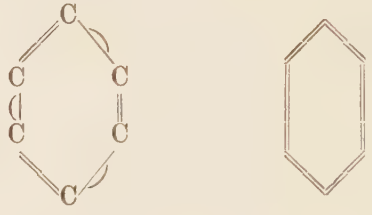
in 1,4 Stellung addieren. Dabei verschwinden die beiden Aethylenbindungen unter Bildung einer neuen mittleren.

Hieraus schliefst Thiele, dafs bei der Bildung von Doppelbindungen die Affinitäten der beteiligten Kohlenstoffatome nicht total verbraucht werden. Der Rest existiert in Form freier Partialvalenzen, welche sich in benachbarter Stellung unter Bildung einer sog. inaktiven Doppelbildung gegenseitig absättigen und dadurch die Additionsfähigkeit in 1,4-Stellung bedingen:

Tritt Addition ein, so werden an den mittleren Kohlenstoffatomen Partialvalenzen frei, die inaktive Doppelbindung wird zur aktiven:

1) B. 23, 1285 (1890).
2) v. Baeyer, B. 23, 1281 (1890); 24, 2687 (1891).
3) v. Baeyer, B. 23, 1272 (1890).
4) A. 306, 87 (1899).
5) Vgl. Thiele, A. 306, 87 (1899).

Da sich im Benzol die Partialvalenzen vollkommen absättigen müssen, werden die ursprünglich vorhandenen drei Doppelbindungen ebenfalls inaktiv, können sich also von den ersteren nicht mehr unterscheiden. Das Benzol enthält daher nach Thiele sechs inaktive Doppelbindungen:



Auf Grund dieser Auffassung erklärt nun auch Kekulés Formel den gesättigten Charakter des Benzols, die sprunghafte Änderung chemischer Eigenschaften beim Übergang der Dihydroterephtalsäure in Terephtalsäure, sowie die Identität der Orthostellungen 1,2 und 1,6 ohne Zuhilfenahme der Oscillationstheorie. Besonders klar und einheitlich lassen sich die Eigenschaften kondensierter Ringsysteme erklären, wie Thiele[1]) am Naphtalin gezeigt hat.

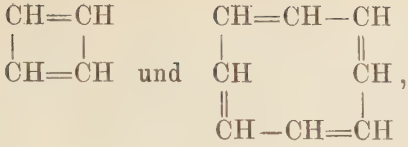
Der gröfste Vorzug liegt jedoch in dem Nachweis, dafs die Kekulé'sche Formel den Chemismus des Benzols auf Grund der Reaktionen mehrfach ungesättigter aliphatischer Verbindungen ohne Hilfshypothese befriedigend erklärt.

Unter den cyklischen Verbindungen kennt man bis heute nur den einfachen und kondensierten Sechsring als einzigen Vertreter eines rein aromatischen Atomkomplexes.

Nach der eben gegebenen Auffassung des Benzols liegt jedoch kein Grund zur Annahme vor, dafs lediglich der Sechsring den aromatischen Charakter einer Verbindung bedingt. Vielmehr läfst sich letzterer auch in anderen geradzahligen Ringsystemen mit analoger Konstitution vermuten.

Zwei noch unbekannte Verbindungen kommen hier vor allem in Betracht und bieten besonderes theoretisches Interesse, nämlich:

1) A. 306, 87 (1899).



das Cyklobutadiën und das Cyklooktatetraën.

Und zwar ist das eingehende Studium derselben um so bedeutungsvoller, als sich dadurch für die Richtigkeit der Benzolformel in der Auffassung nach Thiele neue Beweise erbringen liefsen.

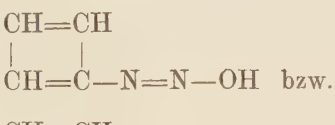
Ferner könnte die wichtige Frage, ob das Alternieren von einfacher und doppelter Bindung immer aromatischen Charakter bedingt, zweifellos näher aufgeklärt werden.

Diese Analoga des Benzols müfsten vor allem den gesättigten, aromatischen Charakter desselben besitzen, da auch in ihnen eine vollständige Absättigung der Partialvalenzen erfolgen müfste.

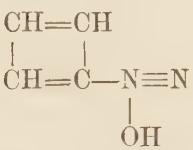
Die ringförmige Anordnung der Kohlenstoffatome und ihre gleichmäfsige Bindung bedingte die Gleichwertigkeit sämtlicher Wasserstoffatome, beim Cyklobutadiën also das Auftreten von einem Mono- resp. zwei Disubstitutionsprodukten in Ortho- und Para-Stellung.

Aber auch bei den Derivaten müfste diese Ähnlichkeit mit dem Benzol zu Tage treten:

Substituenten wie Halogene müfsten fest gebunden sein, die Hydroxylverbindungen hätten sauren Charakter analog den Phenolen, Amine wären gleich dem Anilin schwache Basen, und würden aromatische Diazoverbindungen von Typus



bzw.



bilden. Die Hydroxyl- und Aminoverbindungen würden mit Diazobenzol kuppeln.

Allerdings müfste man auf Grund der Spannungstheorie von Baeyers bezüglich der Beständigkeit dieser Atomkomplexe Unterschiede vom Benzol erwarten.

Ausgehend von der Annahme, dafs die vier Valenzen des Kohlenstoffatoms in Richtungen wirken, welche den Mittelpunkt einer Kugel mit den Ecken ihres eingeschriebenen Tetraëders verbinden und dadurch miteinander einen Winkel von 109° 28′ bilden, zeigte von Baeyer[1]) in seiner Spannungstheorie, dafs diejenige Kombination von Kohlenstoffatomen die gröfste Stabilität besitzen mufs, in der die einzelnen Glieder unter möglichster Beibehaltung ihrer Anziehungsrichtung sich gleichsam freiwillig zu einem Ringsysteme vereinigen lassen. Jede Änderung der Anziehungsrichtung bedingt Ablenkung und damit wachsende Spannung, welche die Zunahme der Unbeständigkeit des Ringsystems bedingt.

Den geringsten Grad der Spannung erfordert die Bildung des Fünfringes mit einer Ablenkung von 0° 44′. Ihm folgt an Stabilität der Sechsring mit einem Ablenkungswinkel von —5° 16′.

Bezüglich der Vierringe und vor allem Achtringe wäre die Ablenkung der Anziehungsrichtung wesentlich erhöht, woraus man eben auf gröfsere Unbeständigkeit derselben schliefsen mufs.

Auf Grund dieser Theorie läfst es sich verstehen, dafs man unter den Produkten pyrogener Prozesse, wie der Teerdestillation, wohl die Derivate der Fünf- und Sechsringe in höchst beständiger Form findet, nicht aber zu Abkömmlingen des Vier- oder Achtringes gelangt. Die angeführten Folgerungen der Spannungstheorie gelten freilich nur für gesättigte Verbindungen.

Trotzdem ist überraschenderweise die Bevorzugung der Fünf- und Sechsringbildung so stark, dafs sich, wenigstens in untergeordnetem Betrage, in den Destillationsprodukten des Steinkohlenteers Derivate derselben auch mit ungesättigtem, nicht aromatischen Charakter finden. So z. B. die von Krämer und Spilker[2]) isolierten Hydrobenzole und vor allem das Cyklopentadiën[3])

dessen Studium besonders interessante Resultate ergeben hat.

1) B. 18, 2278 (1885); 23, 1275 (1890).

2) Krämer und Spilker: siehe „Muspratts Chemie“ 4. Aufl., herausgeg. v. Bunte, Bd. VIII S. 75.

3) Krämer und Spilker, B. 29, 553 (1896).

Das Cyklopentadiën gleicht seinem Charakter nach nicht dem Benzol, sondern verhält sich wie ein cyklisches Olefin. Hingegen läfst sich von dem noch unbekannten Cyklobutadiën vermuten, dafs es eher dem Benzol als dem Cyklopentadiën analog wäre.

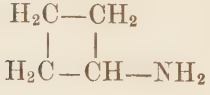
Der Grundgedanke der vorliegenden Arbeit war nun die Untersuchung der ungesättigten Derivate des Cyklobutans mit dem Endziel, das Cyklobutadiën zu gewinnen, oder wenigstens den Weg zu seiner Darstellung zu bahnen.

Theoretischer Teil.

1. Kapitel.

Cyklobutendibromid.

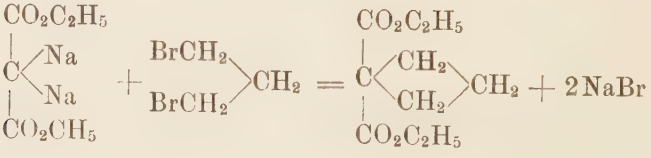
1. Cyklobutylamin.



Als Ausgangsmaterial diente mir das von W. H. Perkin jun.[1]) dargestellte Cyklobutylamin.

Nach W. H. Perkin jun.[2]) entstehen bei der Einwirkung von Alkylenbromiden auf Natriummalonester die Cycloparaffindicarbonsäureester.

So führt Trimethylendibromid und Natriummalonester zur Bildung von Cyklobutandicarbonsäureester[3]):



1) J. Ch. S. 65, 959 (1894).
2) B. 17, 54 (1884).
3) B. 16, 1787 (1883); 19, 1244 (1886).

Durch Hydrolyse erhielt Perkin jun. die Cyklobutandicarbonsäure [1]) (1,1), welche bei der Destillation unter Kohlensäureabspaltung glatt in Cyklobutancarbonsäure [2]) übergeht:

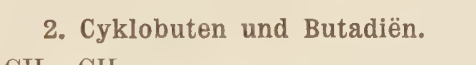
Dieselbe bildet eine nach Fettsäuren unangenehm riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 195°.

Zur Gewinnung des Cyklobutylamins stellte Perkin jun. das Chlorid [3]) der Säure dar und führte es durch Eintragen in konzentriertes wässeriges Ammoniak in das Amid [4]) über, welches perlmutterglänzende Kristalle vom Schmelzpunkt 152—53° bildet.

Der Abbau zum Cyklobutylamin [5]) erfolgte nach der Methode von A. W. Hofmann [6]) durch Einwirkung von Brom und Natronlauge auf das Cyklobutancarbonsäureamid.

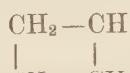
Hier setzt der eigentliche Beginn der vorliegenden Arbeit ein.

2. Cyklobuten und Butadiën.



Zuerst stellte ich das Cyklobuten, den teilweise ungesättigten Kohlenstoffvierring dar.

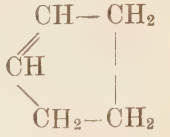
Von Kohlenwasserstoffen der Cyklobutanreihe kennt man bis heute nur das von Perkin jun. und Colman [7]) aus 1,4-Dibrompentan und Natrium dargestellte Methylcyklobutan



eine sehr leicht flüchtige Flüssigkeit vom Siedepunkt 39—42°.

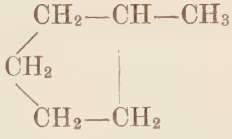
1) J. Ch. S. 51, 2 (1887).
2) W. H. Perkin jun. J. Ch. S. 61, 40 (1892).
3) J. Ch. S. 61, 40 (1892).
4) J. Ch. S. 65, 950 (1894).
5) W. H. Perkin jun., J. Ch. S. 65, 959 (1894).
6) B. 15, 762 (1882).
7) J. Ch. S. 53, 201 (1888).

Die Leichtflüchtigkeit dieses ersten Homologens des Cyklobutans, sowie die am Cyklopenten



(Sdp. 45°)

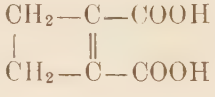
und seiner gesättigten Methylverbindung, dem Methylcyklopentan



(Sdp. 70°)

beobachtete Siedepunktsdifferenz von 25°, läfst für das Cyklobuten die Eigenschaften eines bei Zimmertemperatur gasförmigen, doch leicht verdichtbaren Körpers voraussagen.

Ungesättigte Kohlenwasserstoffe sind in der Cyklobutanreihe bisher nicht erhalten worden. Von ungesättigten Derivaten kennt man nur die Cyklobutendicarbonsäure



welche W. H. Perkin jun.[1]) durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Dibromcyklobutendicarbonsäuremethylester erhielt.

Die Eigenschaften des Methylesters dieser ungesättigten Säure — einer bei 178° schmelzenden, sehr beständigen Verbindung, welche von Brom nur schwer angegriffen wird — liefsen Perkin jun. die Existenz des Cyklobutens möglich erscheinen.

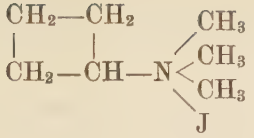
Die Darstellung von Cyklobuten aus Cyklobutylaminchlorhydrat erfolgte nach der Methode der erschöpfenden Methylierung von A. W. Hofmann[2]).

Als Zwischenprodukt isolierte ich das Cyklobutyltrimethylammoniumjodid,

---

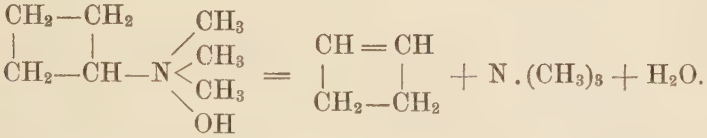
1) J. Ch. S. 65, 581, 965 (1894).

2) Vergl. Willstätter, A. 317, 220 (1901).

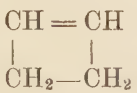


weifse Nadeln vom Schmelzpunkt 256—257°.

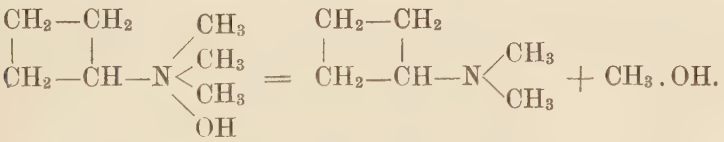
Durch Behandeln mit feuchtem Silberoxyd geht dasselbe in Cyklobutyltrimethylammoniumhydroxyd über, welches bei der Destillation gemäfs folgender Hauptgleichung zerfällt:



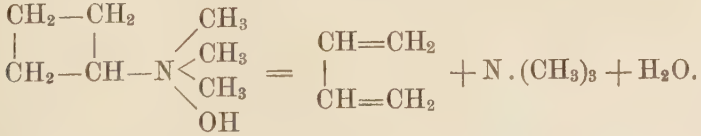
Als Hauptprodukt der Zersetzung entsteht das Cyklobuten:



Dafs dasselbe, wie vorauszusehen war, bei Zimmertemperatur ein Gas ist, bestätigte sich in der Tat, da die Versuchsanordnung die Bildung eines gasförmigen Produktes unzweideutig erkennen liefs. Doch verläuft die Reaktion nicht glatt. Als Nebenprodukt bildet sich in untergeordnetem Mafse Cyklobutyldimethylamin nach folgender Gleichung:



Die Base ist eine fischartig riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 95—96°. Zugleich wird ein kleiner Teil des entstandenen Cyklobutens unter Ringöffnung zu Butadiën aufgespalten:



Dafs die letztgenannte Nebenreaktion wirklich eintritt, konnte ich bei der Isolierung des Cyklobutendibromides nachweisen.

Um nämlich das Cyklobuten reinigen und unter möglichst geringen Verlusten weiter verarbeiten zu können, führte ich es in sein Dibromid über.

Die Addition von Brom verläuft glatt bei —5°.

3. Die entstandenen Bromverbindungen.

A. Butadiëndibromid.

$CH_2 . Br . CH{=}CH . CH_2 . Br$

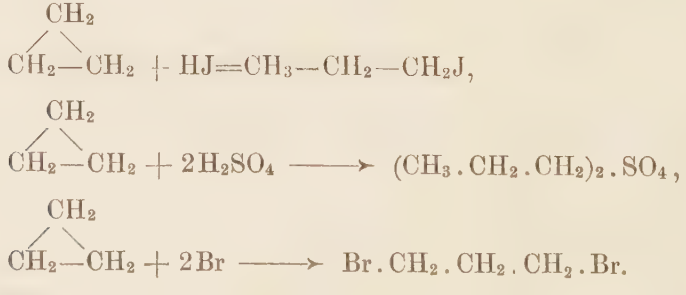
Bei der Destillation erwies sich das erhaltene flüssige Reaktionsprodukt nicht als einheitlich.

Aus dem Nachlauf (80°—95° bei 15 mm Druck) schieden sich beim Erkalten derbe, flächenreiche Kristallplättchen aus. Der an der Luft leicht flüchtige, durch seinen Geruch stark zu Tränen reizende Körper schmilzt bei 49,5—50,5° und liefs sich seinen übrigen Eigenschaften sowie der Analyse nach mit Butadiëndibromid (Smp. 53°) identifizieren, das schon Griner[1]) und Thiele[2]) beschrieben haben.

Dafs das Butadiën nur als Dibromid vorlag, hat seinen Grund in der Anwendung von verdünntem Brom, da, wie später noch gezeigt werden soll, nur reines Brom Butadiën in Tetrabromid überzuführen vermag.

Bei der Destillation von Cyklobutyltrimethylammoniumhydroxyd ist also ein kleiner Teil des gebildeten Cyklobutens zu Butadiën aufgespalten worden.

Analoge Ringspaltungen sind beim Cyklopropan in vielen Fällen bekannt. So wird, wie Freund[3]) gezeigt hat, Cyklopropan durch Jodwasserstoffsäure in Propyljodid, durch Schwefelsäure in n-Propylsulfat und durch Brom, wenn auch schwieriger, in Trimethylenbromid übergeführt:



$$\begin{array}{c} CH_2 \\ / \quad \backslash \\ CH_2 - CH_2 \end{array} + HJ{=}CH_3 - CH_2 - CH_2J,$$

$$\begin{array}{c} CH_2 \\ / \quad \backslash \\ CH_2 - CH_2 \end{array} + 2H_2SO_4 \longrightarrow (CH_3 . CH_2 . CH_2)_2 . SO_4,$$

$$\begin{array}{c} CH_2 \\ / \quad \backslash \\ CH_2 - CH_2 \end{array} + 2Br \longrightarrow Br . CH_2 . CH_2 . CH_2 . Br.$$

1) C. R. 116, 724 (1893); 117, 553 (1893).
2) A. 308, 333 (1899).
3) M. 3, 626 (1882).

Aus Natriummalonester und Trimethylendicarbonsäureester entsteht nach Perkin jun.[1]) durch einfache Addition Butantetracarbonsäureester:

$$(CO_2C_2H_5)_2.CH_2 + \begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\!\!>\!C(CO_2C_2H_5)_2 = \begin{matrix}CH_2.CH(CO_2C_2H_5)_2\\|\\CH_2.CH(CO_2C_2H_5)_2\end{matrix}$$

Acetyltrimethylen und rauchende Bromwasserstoffsäure bilden nach Perkin jun.[2]) Acetylpropylbromid, während Acetyltrimethylen durch Natriumamalgam in Methylpropylcarbinol übergeführt wird.

$$CH_3.CO.CH\begin{matrix}CH_2\\|\\CH_2\end{matrix}\!\!\begin{matrix}\nearrow CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2.Br\\\searrow CH_3.CH(OH).CH_2.CH_2.CH_3\end{matrix}$$

Beim Erwärmen mit Bromwasser liefert Methylcyklopropendicarbonsäure nach Feist[3]) unter Ringspaltung Oxalbrombuttersäure:

$$CH_3.CH\begin{matrix}C.CO_2H\\\|\\C.CO_2H\end{matrix} + BrOH = CH_3.CH\begin{matrix}CHBr.CO_2H\\CO.CO_2H\end{matrix}$$

Schwieriger erscheint nach den bisherigen Beobachtungen die Aufspaltung des Cyklobutanringes zu erfolgen. Es sind in Bezug darauf nur folgende Fälle bekannt:

Bei der trockenen Destillation des Calciumsalzes der Cyklobutylcarbonsäure mit Kalk zerfällt das zu erwartende Cyklobutan in Äthylen, wie Colman und Perkin jun.[4]) gezeigt haben:

$$\begin{matrix}CH_2-CH_2\\|\quad\ |\\CH_2-CH_2\end{matrix} = \begin{matrix}CH_2\\\|\\CH_2\end{matrix} + \begin{matrix}CH_2\\\|\\CH_2\end{matrix}$$

Monobromcyklobutan wird nach Perkin jun.[5]) durch konz. Bromwasserstoffsäure in 1,3-Dibrombutan gespalten:

$$\begin{matrix}CH_2-CH_2\\|\quad\ |\\CH_2-CH.Br\end{matrix} \longrightarrow CH_3.CH.Br.CH_2.CH_2.Br.$$

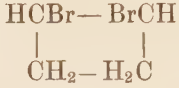
1) Bone und Perkin jun., J. Ch. S. 67, 108 (1895).
2) W. H. Perkin jun., Vortrag, B. 35, 2111 (1902).
3) B. 26, 750, 759 (1893).
4) J. Ch. S. 51, 228 (1887).
5) J. Ch. S. 65, 951 (1894).

Der Cyklobutanring scheint demnach beständiger zu sein als der Cyklopropanring, wie sich auch aus der Spannungstheorie v. Baeyers[1]) folgern läfst.

Ein neuer Fall solcher Ringöffnung in der Reihe des Cyklobutans ist die Aufspaltung des Cyklobutens zu Butadiën.

Ferner konnten in der vorliegenden Arbeit noch zwei weitere Fälle solcher Ringspaltung nachgewiesen werden, welche an den entsprechenden Stellen erwähnt werden sollen.

B. Cyklobutendibromid.

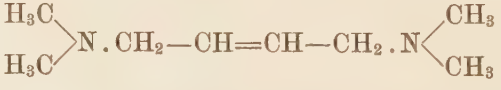


Als Hauptprodukt der Bromaddition gewann ich das Cyklobutendibromid.

Einige Schwierigkeit schien die Trennung desselben von dem beigemengten Butadiëndibromid zu bieten. Da letzteres nämlich nicht viel höher siedet als das flüssige Dibromid und mit demselben leicht flüchtig ist, liefs sich durch Fraktionieren eine vollständige Scheidung nicht erzielen.

Ein vortreffliches Mittel zur Reinigung bot schliefslich die Einwirkung von ätherischer Dimethylaminlösung in der Kälte.

Merkwürdigerweise wirkt nämlich Dimethylamin in der Kälte auf reines Cyklobutendibromid nicht ein, wohl aber auf Butadiëndibromid unter sofortiger Bildung von Tetramethyldiaminobuten,



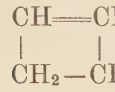
einem stark basisch, narkotisch riechendem Öl vom Siedepunkt 39°—40° (bei 24,5 mm Druck). Das auf diese Weise isolierte Cyklobutendibromid zeigte sich der Analyse nach als vollkommen rein. Es bildet eine schwach stehend riechende, sehr beständige, schwere Flüssigkeit (sp. G. 1,9718), welche bei —2° zu einer weifsen blätterigen Kristallmasse erstarrt und von 1—4° schmilzt. Siedepunkt: 171—174° (corr.).

---

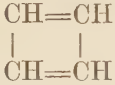
1) B. 18, 2278 (1885).

II. Kapitel.

Bromcyklobuten.



Versuche zur Darstellung von Cyklobutadiën.

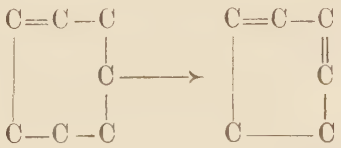


Das reine Cyklobutendibromid diente mir in vielen Versuchen, welche ich zur Darstellung von Cyklobutadiën unternahm, als Ausgangsmaterial.

Dabei war ich jedoch in hohem Grade durch die Schwerzugänglichkeit des Dibromides behindert, da mir dieselbe Versuchsanordnungen in gröfserem Mafsstabe nicht ermöglichte.

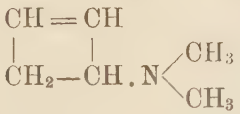
1. Cyklobutendibromid mit Di- und Trimethylamin.

R. Willstätter[1]) hat bei der Darstellung von Cykloheptadiën gezeigt, dafs Cykloheptendibromid mit Dimethylamin unter Bildung von Dimethylaminocyklohepten reagiert. Daraus gewann Willstätter das Cykloheptentrimethylammoniumhydroxyd, welches bei der Destillation sich zu Cykloheptadiën zersetzt. Auf diese Weise ist gelegentlich der Synthese des Tropins das wichtige Problem gelöst worden, cyklische Olefine zu Diolefinen abzubauen; z. B.:



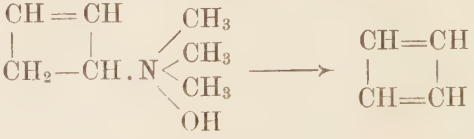
Dieses Verfahren schien mir auch im vorliegenden Falle geeignet, zur Gewinnung von Cyklobutadiën zu führen.

Es war zu erwarten, dafs Cyklobutendibromid mit Dimethylamin reagiert unter Bildung von Dimetylaminocyklobuten.



1) A. 317, 220 (1901).

Dasselbe müfste sich in Cyklobutyltrimethylammoniumhydroxyd überführen lassen, bei dessen Zersetzung dann Cyklobutadiën entstehen würde:

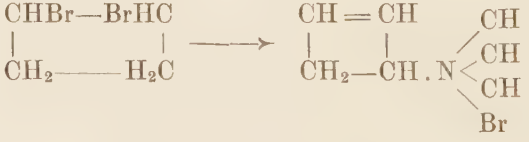


Erstaunlicherweise scheint sich diese Methode beim Cyklobutendibromid nicht anwenden zu lassen.

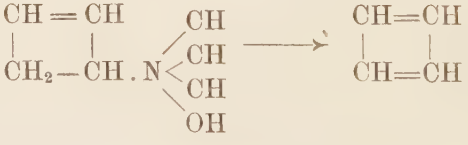
Wie bereits erwähnt, reagiert reines Dibromid in der Kälte überhaupt nicht mit Dimethylamin.

Selbst durch hohe Temperaturen bis zu 175° wurde nur unvollständige Reaktion erreicht, unter Bildung eines basischen Produktes, welches anscheinend nicht einheitlich war. Doch bleibt es nicht ausgeschlossen, dafs bei Anwendung gröfserer Mengen bessere Resultate erzielt werden könnten.

Ein Versuch mit wasserfreiem Trimethylamin sollte zur Bildung von Cyklobutentrimethylammoniumbromid führen,



aus welchem sich durch Behandeln mit feuchtem Silberoxyd die entsprechende Ammoniumbase gewinnen liefse. Durch Zersetzung derselben müfste Cyklobutadiën entstehen:



Die Reaktion scheint jedoch nicht in diesem Sinne zu verlaufen. Mehrstündiges Erhitzen auf 180° lieferte der Hauptsache nach bromwasserstoffsaures Trimethylamin. Beim Öffnen zeigte das Rohr schwachen Druck und Kohlenwasserstoffgeruch. Es ist daher nicht ausgeschlossen, dafs die Einwirkung gemäfs folgender Gleichung verläuft:

$$\begin{array}{l} CHBr.CHBr \\ | \quad\quad | \\ CH_2 - CH_2 \end{array} + 2N(CH_3) = \begin{array}{l} CH{=}CH \\ | \quad\quad | \\ CH{=}CH \end{array} + 2N.(CH_3).HBr.$$

Auch hier würden sicher Versuche mit gröfseren Mengen günstigere Ergebnisse liefern.

2. Cyklobutendibromid und Chinolin.

Chinolin wurde zur Abspaltung von Bromwasserstoff zum ersten Male durch v. Baeyer[1]) angewandt und zwar bei der Überführung von Dibromhexamethylen in Dihydrobenzol. Doch ist diese Methode nicht in allen Fällen zuverlässig.

Markownikoff[2]) gelangte z. B. durch Einwirkung von Chinolin auf Cykloheptendibromid nicht zu dem ungesättigten Kohlenwasserstoff Cycloheptadiën, sondern erhielt Cyklohepten zurück. Chinolin hatte statt des Bromwasserstoffs nur Brom abgespalten.

Ganz anormal verläuft die Reaktion beim Cyklobutendibromid. Das Chinolin reagiert hier der Hauptmenge nach mit dem Dibromid unter Bildung tief gefärbter Substanzen.

Zur Feststellung des anormalen Verlaufes der Reaktion wurde nach Entfernen der gasförmigen Produkte der dunkelgelbrote Rückstand näher untersucht.

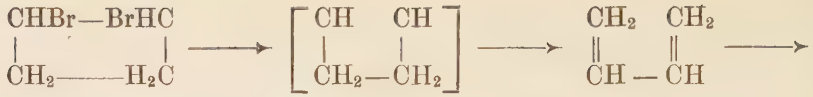
Es gelang, zwei basische Verbindungen von Farbstoffcharakter zu isolieren, welche jedoch nur in unreiner Form als hell- resp. rostbraune amorphe Körper erhalten werden konnten.

Die Analyse ergab Werte, die nicht brauchbar sind, die vielmehr zu einem allzu hohen Molekulargewicht führen würden, wenn man dasselbe unter der Voraussetzung berechnet, dafs Brom und Stickstoff in einfachem, atomistischen Verhältnis in den Körpern vorhanden sind.

Beim Einleiten des in schlechter Ausbeute abgespaltenen Gases in Brom und Wasser erhielt ich als einziges Reaktionsprodukt Butadiëntetrabromid.

Für die Bildung desselben aus Cyklobutendibromid sind zwei Fälle denkbar: durch Wegnahme von zwei Atomen Brom entsteht unter gleichzeitiger Ringspaltung ein unbeständiges Zwischenprodukt, das sich sofort zu Butadiën umlagert. Brom führt dasselbe in Butadiëntetrabromid über:

1) B. 25, 1840 (1892).
2) J. pr. (2) 49, 430 (1894).



$CH_2Br.CHBr.CHBr.CH_2Br.$

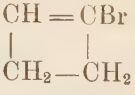
Ferner kann durch Bromabspaltung Rückbildung von Cyklobuten erfolgen. Durch die heftige Einwirkung von Brom entsteht Cyklobutendibromid, welches sofort zu Butadiëntetrabromid aufgespalten wird:

Es ist dies der zweite Fall von Ringöffnung in der Reihe des Cyklobutans, den ich in der vorliegenden Arbeit beobachtet habe.

Das Tetrabromid schied sich in der Bromvorlage in langen, schwach gelb gefärbten Nadeln aus. Der Körper löst sich leicht in heifsem Gasolin, schmilzt nach dem Umkristallisieren bei 117° und liefs sich seinen übrigen Eigenschaften sowie der Analyse nach mit dem zuerst von Henninger[1]) erhaltenen und beschriebenen Butadiëntetrabromid identifizieren.

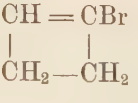
3. Cyklobutendibromid und Kali.

Bromcyklobuten.



Einen anderen Weg zur Darstellung von Cyklobutadiën aus Cyklobutendibromid bot die Abspaltung von Bromwasserstoff durch festes Kali.

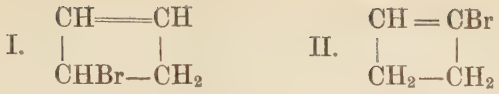
Die Reaktion verläuft wenigstens in ihrer ersten Phase in diesem Falle glatt unter Bildung von Bromcyklobuten,



dessen Konstitution auf folgendem Wege ermittelt wurde. Für das Bromcyklobuten sind nur zwei Formeln denkbar:

---

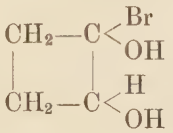
1) B. 6, 70 (1873).



Oxydative Spaltung mufs im ersten Falle Monobrombernsteinsäure,

im zweiten Bernsteinsäure liefern:

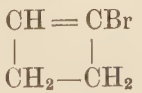
Die Oxydation zum Glykol erfolgte durch die berechnete Menge Kaliumpermanganat in neutraler Lösung, ohne Isolierung des Zwischenproduktes. Bei der weiteren Oxydation mit Chromsäure trat starke Bromentwicklung auf. Daraus liefs sich folgern, dafs dem durch Permanganat gebildeten Glykol folgende Formel zukommt:



Denn nur dann kann bei weiterer Oxydation Bromentwicklung auftreten. Allerdings müfste in diesem Falle als Endprodukt der Oxydation Bernsteinsäure entstehen.

Dies wurde durch das erhaltene Resultat vollkommen bestätigt. Das isolierte Kristallisationsprodukt erwies sich nach Schmelzpunkt und Titration identisch mit Bernsteinsäure (Smp. 184—186 °, Bernsteinsäure Smp. 185 °).

Das Bromcyklobuten hat also folgende Konstitution:



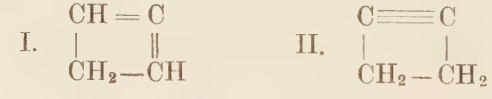
Das Monobromid ist eine farblose, schwere Flüssigkeit (spez. G. 1,5244) vom Siedepunkt 91 °. Es entsteht aus Cyklobutendibromid durch Abspaltung von Bromwasserstoff, und zwar wird der Wasserstoff von

dem wasserstoffärmeren, benachbarten Kohlenstoffatom weggenommen, wie es der Saytzew'schen Regel[1]) entspricht.

Bei höherer Temperatur wird das Bromid unter Ringspaltung zersetzt. (Dritter beobachteter Fall der Ringöffnung in der Reihe des Cyklobutans).

Das Hauptzersetzungsprodukt ist Acetylen, welches in einer Ausbeute von 30 % der Theorie erhalten und als Acetylensilber isoliert und analysiert wurde. Doch scheinen nebenbei auch andere gasförmige Reaktionsprodukte zu entstehen, wie sich aus beobachteter Schlierenbildung in der angewandten Silbernitratlösung vor dem Auftreten von Acetylen, sowie aus deutlichem Kohlenwasserstoffgeruch nach Beendigung des Versuches folgern liefs.

Dieser Verlauf der Reaktion läfst sich aus der Konstitution des Bromkörpers erklären. Da im Bromcyklobuten das Bromatom direkt am Kohlenstoff sitzt, können durch weitere Abspaltung von Bromwasserstoff nur folgende zwei Verbindungen entstehen:



Während für das erste Zwischenprodukt eine Umlagerung zu Cyklobutadiën denkbar wäre, folgt aus der Konstitution des zweiten Körpers notwendigerweise die sofortige Aufspaltung desselben zu Acetylen:

Aufserdem wäre es möglich, dafs Acetylen auch durch Spaltung von gebildeten Cyklobutadiën entstehen könnte.

Nach den Resultaten des Versuches tritt bei Anwendung von Kali hauptsächlich die Bildung des zweiten Zwischenproduktes und seine Spaltung zu Acetylen ein, während der erste Körper und aus ihm Cyklobutadiën nur in untergeordnetem Mafse zu entstehen scheinen.

Bei der geringen Menge angewandten Dibromides ist es jedoch nicht gelungen, aufser Acetylen ein weiteres Reaktionsprodukt zu isolieren.

---

1) A. 179, 209 (1875).

4. Einwirkung von Chinolin und Trimethylamin auf Bromcyklobuten.

Versuche, durch Abspaltung von Bromwasserstoff mit Chinolin aus dem Bromcyklobuten das Cyklobutadiën zu gewinnen, ergaben auch bei diesem Bromderivat anormale Reaktion. Wie beim Cyklobutendibromid reagiert nämlich das Chinolin der Hauptmenge nach mit dem Monobromid unter Bildung tief gelbrot gefärbter Substanzen mit basischem Charakter. Von eingehenderer Untersuchung wurde abgesehen.

Mit Trimethylamin scheint das Monobromid nur unvollständig zu reagieren.

Leider setzte die Erschöpfung des vorhandenen Ausgangsmaterials den weiteren Versuchen ein Ende.

Dafs in sämtlichen beschriebenen Fällen der Kohlenstoffvierring wirklich vorgelegen ist, folgt aus dem Konstitutionsnachweis des Bromcyklobutens. Es steht daher zu hoffen, dafs der beschrittene Weg doch noch zu dem theoretisch so interessanten Cyklobutadiën führen wird.

Experimenteller Teil.

Die Beschaffung des Ausgangsmaterials bot im vorliegenden Fall nicht unerhebliche Schwierigkeiten, da die Gewinnung des Cyklobutylamins viele Prozesse erfordert und eine so grofse Zahl von Phasen die Ausbeute wesentlich beeinträchtigt.

Ausgehend von den Angaben Perkin jun.[1]) habe ich mit zahlreichen kleinen Abänderungen einen Weg ausgearbeitet, um das Cyklobutylamin in grofsem Mafsstabe zu gewinnen.

Es ist also notwendig, auf die Darstellung des Cyklobutylamins näher einzugehen und den experimentellen Teil folgendermafsen zu gliedern.

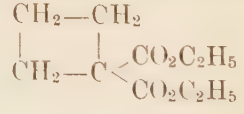
I. Teil: Ausgangsmaterial.

II. Teil: Abkömmlinge des Cyklobutans.

I. Teil.

Ausgangsmaterial.

1. Cyklobutandicarbonsäureester.



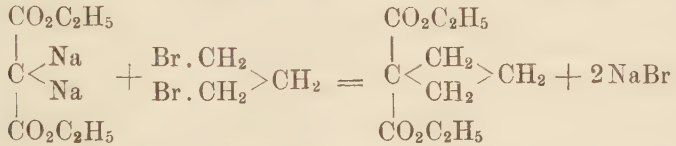
Von Perkin jun. sind zur Synthese Malonester und Trimethylendibromid in swei verschiedenen molekularen Mengen verwendet worden.

---

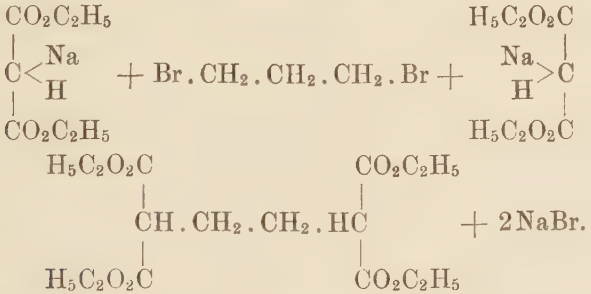
1) J. Ch. S. 51, 1 (1887); 61, 36 (1892); 65, 950 (1894).

Zuerst[1]): 1 Molekül Bromid auf
1 Molekül Dinatriummalonester.
Später[2]): 1 Molekül Bromid auf
2 Moleküle Mononatriummalonester.

Bezüglich der Darstellung im Grofsen entschied ich mich für die Anwendung von 1 Mol. Dibromid auf 1 Mol. Dinatriumalonester,



um die Bildung von Pentantetracarbonsäureester möglichst in den Hintergrund zu drängen. Denn bei Einwirkung von 1 Mol. Bromid auf 2 Mol. Mononatriummalonester gelangt man nach Perkin jun.[3]) selbst häuptsächlich zu Tetracarbonsäureestern mit offener Kette.



Allerdings habe ich in bezug auf Malonester nur wenig bessere, in bezug auf angewandtes Trimethylenbromid sogar wesentlich schlechtere Ausbeute als Perkin jun. erhalten.

Doch hängt eine entgiltige Entscheidung, welche molekularen Mengen in diesem Falle vorteilhafter sind, von dem Resultat ab, welches die Anwendung von 1 Mol. Bromid auf 2 Mol. Mononatriummalonester bei der Verarbeitung im grofsen ergeben würde. Wäre dann die Ausbeute ebenso gut wie sie bei Perkin jun. im kleinen gewesen ist, so würde allerdings die Anwendung dieses molekularen Verhältnisses zu bevorzugen sein.

Es wurden also 3030 g Trimethylenbromid und 2400 g Malonester in 7 grofsen und 1 kleinen Portion zu je 404 g Bromid und 320 g Ester resp. 202 g Bromid und 160 g Ester folgendermafsen verarbeitet:

1) B. 16, 1787 (1883); 19, 1244 (1886); J. Ch. S. 51, 240 (1887).
2) J. Ch. S. 51, 1 (1887); 61, 40 (1892).
3) B. 18, 3246 (1885).

92 g unter trockenem Äther abgewogenen Natriums wurden in 1100 g absolutem, über Kalk getrocknetem Alkohol gelöst und zum erkalteten Alkoholat unter sicherer Rückflufskühlung ein Gemisch von 404 g Bromid und 320 g Malonester unter Schütteln in kleinen Portionen eingetragen. Man wartet die jedesmal sofort eintretende heftige Reaktion ab und fährt erst dann mit dem Zufügen fort. Auf diese Weise verläuft die Reaktion nicht zu heftig, so dafs sich übermäfsiges Erhitzen und Hinausschleudern von Alkohol aus dem Kühler vermeiden läfst. Selbst nach stundenlangem Stehen und darauffolgendem Erwärmen auf dem Wasserbade zeigte das anfangs rot-, später hellgelbe Reaktionsprodukt schwach alkalische Reaktion. Ich neutralisierte es daher am anderen Morgen mit verdünnter Salzsäure.

Ohne das reichlich ausgeschiedene Bromnatrium in Wasser zu lösen, wurde das Ganze, abweichend von Perkins jun. Vorschrift[1]), sofort der Wasserdampfdestillation unterworfen.

Die Grenze zwischen dem zuerst übergehenden Alkohol und dem darauf folgenden milchig trüben Reaktionsprodukte läfst sich sehr scharf erkennen. In der Vorlage sammeln sich schwere wasserhelle Öltropfen, welche nach Beendigung der Wasserdampfdestillation in Äther aufgenommen und mit frisch geglühtem Natriumsulfat getrocknet wurden.

Nach Verdampfen des Äthers hinterblieben ungefähr zwei Liter eines schweren Öles, welches in Portionen von je $^1/_2$ Liter der wiederholten fraktionierten Destillation unterworfen wurden.

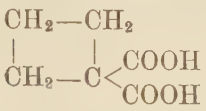
Das Resultat ergab 1600 g reiner Hauptfraktion (180—240°), in $9^1/_2$ Tagen dargestellt.

Nachfolgende Tabelle läfst die näheren Details bezüglich der Ausbeuten ersehen.

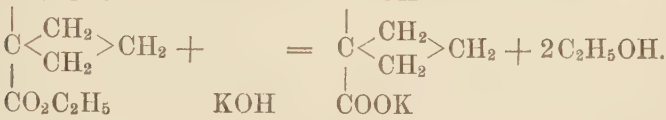
	Malonester	Trimethylenbrom.	Dicarbons.-Ester	% d. Theorie
Perkin jun.[2])	1000		600	48
		1000	937	94
Eigene Ausbeute	1000		666	53
		1000	528	53

1) J. Ch. S. 61, 40 (1892).
2) B. 16, 1793 (1883).

2. Cyklobutandicarbonsäure.



Da die Versuche durch gleichzeitiges Verseifen und Kohlensäureabspalten mittels konzentrierter Säuren kein gutes Resultat lieferten, erfolgte die Verseifung des Esters nach Perkin jun.[1]) mit Kali (1 Molekül Ester, 3 Molekül KOH) und zwar versetzte ich je 400 g auf einmal mit 1000 g 30 proc. methylalkoholischen Kali.



Das Reaktionsprodukt erstarrt fast augenblicklich zu einer gelblichweifsen Masse, von der man nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade den Alkohol abdestilliert.

Nach Perkin jun.[2]) wurde dann zur vollständigen Entfernung des Alkohols der Rückstand in Wasser gelöst und zur Trockne eingedampft. Nach ungefähr viermaliger Wiederholung dieses Prozesses zeigte sich das Produkt frei von Alkohol.

Anstatt nun nach Perkin jun.[3]) die aus dem Kaliumsalz in Freiheit gesetzte Dicarbonsäure in Äther aufzunehmen, kam wegen der Schwerlöslichkeit derselben in Äther folgender Weg zur Anwendung:

Der Verdampfungsrückstand wurde in wenig Wasser gelöst, die Säure durch je 104 g 38 proc. Salzsäure (auf 100 g Hauptfraktion) in Freiheit gesetzt und das Ganze im Vakuum eingedampft. Eine mit Sodalösung beschickte Vorlage diente dazu, eventuell mitgerissene Säure zurückzuhalten.

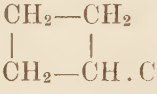
Die ersten Ausscheidungen an festen Rückständen sind hauptsächlich anorganischer Natur, während die späteren immer reicher an Dicarbonsäure werden, bis schliefslich fast reine Dicarbonsäure vorliegt.

Mit Ausnahme der letzten Ausscheidungen wurden sämtliche Rückstände in Soxhlets Extraktionsapparat mit Chloroform ausge-

1) B. 16, 1793 (1883).
2) J. Ch. S. 51, 4 (1887).
3) J. Ch. S. 61, 40 (1892).

zogen. Nach dem Verdampfen desselben hinterblieb eine dunkel gefärbte in der Kälte kristallinisch erstarrende Flüssigkeit, die Cyklobutandicarbonsäure. Ohne weitere Reinigung verarbeitete ich dieselbe auf

3. Cyklobutancarbonsäure.

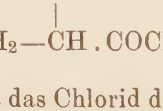


Die Zersetzung zu Monocarbonsäure erfolgte in einem gewöhnlichen Destillationsapparate durch Erhitzen mit freier Flamme. Vorteilhaft ist die Vorlage mit einem gut wirkenden Rückflufskühler zu versehen.

Die Kohlensäureabspaltung begann bei ungefähr 100°. Bis 210° ging ein farbloses, der Hauptsache nach von 195—197° siedendes Destillat über, dessen Gesamtmenge einer Reihe sorgfältiger Fraktionen unterworfen wurde. Auf diese Weise erhielt ich 408 g Monocarbonsäure (185—210°) aus 1590 g Dicarbonsäureester, d. i. 51 % der Theorie.

	Dicarbons.-Ester	Monocarbons.	% d. Theorie
Perkin jun.[1])	600	130	43
Eigene Ausbeute	1590	408	51

4. Cyklobutancarbonsäurechlorid.



Perkin jun.[1]) stellt das Chlorid durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Monocarbonsäure dar.

Da es jedoch nicht gelang, weder mit Phosphortrichlorid noch mit Phosphorpentachlorid gute Ausbeute zu erzielen, wurde die Umwandlung in das Chlorid mit Hilfe von Thionylchlorid ausgeführt.

Hans Meyer[2]) hat dasselbe zuerst zur Darstellung von Säurechloriden in zahlreichen Versuchen mit Erfolg angewandt.

1) J. Ch. S. 61, 40 (1892).
2) Ch. C. 1901 II 527, 1118; M. 22, 415, 417 (1901).

Im vorliegenden Falle zeigten sich jedoch bei dieser Methode gröfsere Schwierigkeiten, als ich von vornherein vermutete, da sich das gebildete Chlorid von unverändertem Thionylchlorid durch Fraktionieren nur schwer ohne Verlust trennen läfst. Beide Bestandteile bilden sehr leicht Gemenge von unscharfen Siedepunkten. Die Ausbeute war daher nicht so gut, wie sie Perkin jun.[1]) bei kleineren Versuchen mit Phosphortrichlorid erzielt hat. Doch bleibt abzuwarten, ob Phosphortrichlorid bei der Darstellung im grofsen ebenso gute Resultate liefert wie in seiner Anwendung bei kleineren Mengen.

Zur Ausführung diente der von Hans Mayer[2]) vorgeschlagene Apparat.

Je 100 g der Monocarbonsäure wurden auf einmal mit der fünffachen Menge Thionylchlorid versetzt. Die Reaktion setzt fast sofort ein. Die Flüssigkeit gerät in lebhaftes Sieden, wobei SO_2 und HCl in Strömen entweichen. Ferner tritt starke Abkühlung ein. Man läfst in der Kälte ausreagieren und vollendet die Reaktion durch langsames Anwärmen auf unfähr 80° mittels eines Schwefelsäurebades.

Gegen 90° beginnt das unveränderte Thionylchlorid überzudestillieren, was man bis 120° fortsetzt.

Sobald bei dieser Temperatur nichts mehr übergeht, läfst man erkalten. Das Reaktionsprodukt ist völlig klar und dunkelrot gefärbt. Durch eine grofse Reihe fraktionierter Destillationen läfst sich das Thionylchlorid fast völlig entfernen. Dabei wurden folgende Phasen innegehalten:

I.	II.	III.	IV.
Bis 80°,	80—100°,	100—130°,	130—140°.

Durch wiederholtes Fraktionieren von I., II. und III. in den angegebenen Grenzen resultiert schliefslich nur Vorlage I. und IV.

Von absoluter Reindarstellung sah ich ab, da dieselbe in diesem Falle nicht unbedingt notwendig war. 408 g Säure gaben 368 g Chlorid, d. i. 76 % der Theorie.

Folgende Tabelle möge zur Übersicht dienen:

	Monocarbons.	Chlorid	% d. Theorie
Perkin jun.[3])	20	20	84
Eigene Ausbeute	408	368	76

1) J. Ch. S. 61, 41 (1892).
2) M. 22, 415 (1901).
3) J. Ch. S. 65, 958 (1894).

5. Cyklobutancarbonsäureamid.

$$\begin{array}{l} CH_2—CH_2 \\ |\quad\quad| \\ CH_2—CH.CONH_2 \end{array}$$

Perkin jun.[1]) gewinnt das Amid durch Eintragen des Chlorides in höchst konzentriertes wässeriges Ammoniak.

Bei der Umwandlung des Säurechlorides in das Amid erscheint jedoch der Ausschluſs von Wasser wünschenswert, um Rückbildung von Monocarbonsäure zu vermeiden.

Ich leitete daher das Ammoniak als Gas in die trockene ätherische Säurechloridlösung ein.

Die Versuchsanordnung war folgende:

In groſsen weithalsigen Pulverflaschen wurden je 40 g Chlorid in der 15—20fachen Menge trockenen Äthers gelöst. Durch drei bis vier solcher hintereinander geschalteter Flaschen leitet man unter häufigem Umschütteln und Eiswasserkühlung einen ziemlich lebhaften, trockenen Ammoniakstrom, so lange, bis er sich am Ende gut nachweisen läſst, und die Flaschen auch nach längerem Stehen deutlichen Ammoniakgeruch erkennen lassen.

Die angegebene Konzentration ist nicht zu überschreiten, da bei Vergröſserung derselben infolge der äuſserst starken Ausscheidung von Amid und Salmiak ein inniges Vermengen von Chlorid und Ammoniak verhindert und so nur unvollständige Reaktion erzielt wird. Die trotzdem schlechtere Ausbeute ist auf zu spätes Erkennen dieser Tatsache, nicht auf die Methode zurückzuführen. Bei richtiger Konzentration muſs sich die Ausbeute wesentlich steigern lassen.

Das Einleiten von Ammoniak dauert für die angegebene Menge 1—2 Tage.

Nach beendeter Reaktion wird den mit trockenem Äther gewaschenen Salzmengen der gröſste Teil des Amides mit heiſsem Chloroform entzogen, wobei dasselbe spielend leicht in Lösung geht. Die Rückstände werden im „Soxhlet“ völlig extrahiert.

Nach Abdampfen des Chloroforms scheidet sich das Amid in weiſsen Blättchen aus. Die Rohausbeute betrug 197 g (65 % d. Th.).

Das Rohprodukt erweicht bei 148° und schmilzt dann glatt von 149—150,5°.

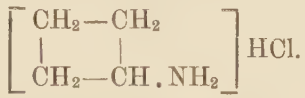
---

1) J. Ch. S. 65, 958 (1894).

Da nach Perkin jun.[1]) für den Abbau zum Amin die Reinheit des Amides Grundbedingung ist, wurde das Rohprodukt aus Benzol umkristallisiert, aus dem ich es in prachtvollen, perlmutterglänzenden Platten vom Schmelzpunkt 150—151° erhielt.

Die Ausbeute betrug 172 g Amid aus 368 g Chlorid, d. i. 56 % der Theorie.

6. Cyklobutylaminchlorhydrat.



Dem Abbau zum Amin lag die Methode von A. W. Hofmann[2]) zugrunde. Für die Darstellung im grofsen Mafsstab hat sich abweichend von Perkins jun. Vorschrift[3]) unter Anwendung von Natriumhypochloridlösung nachfolgender einfacher Weg bewährt:

10 g Amid werden in einem langhalsigen 1 Liter-Kolben durch 172,3 g Natriumhypochloridlösung in Lösung gebracht.

Die Reaktion tritt alsbald unter starkem Erwärmen und milchiger Trübung der Flüssigkeit ein.

Nach Beendigung derselben setzt man rasch ein kleines Kühlerchen auf und erwärmt fünf Minuten im kochenden Wasserbade.

Das gebildete Amin wird dann sofort mit Wasserdampf übergetrieben. Man erkennt es in der Vorlage nur schwer an Schlierenbildung.

Das Destillat wird mit 12 g 38 proz. Salzsäure (pro 10 g angewandten Amids) angesäuert, zur Trockne verdampft und der Rückstand durch wiederholtes Lösen in Wasser und Eindampfen von Salzsäure befreit. Das Salz wurde nicht weiter gereinigt.

Ausbeute: 160,5 g Aminsalz aus 172 g Amid, d. i. 86 % d. Th.

Die Darstellung der Natriumhypochloridlösung erfolgte nach Graebe[4]), indem für je 100 g Amid 75 g Chlor aus 68 g Kaliumpermanganat und 442,5 ccm Salzsäure (1,19) entwickelt und in die gekühlte Lösung von 170 g NaOH in 1530 ccm Wasser eingeleitet wurden.

Folgende Tabelle möge zusammenfassend die Schwierigkeiten in der Beschaffung von Cyklobutylamin veranschaulichen:

1) J. Ch. S. 65, 950 (1894).
2) B. 15, 762 (1882).
3) J. Ch. S. 65, 959 (1894).
4) B. 35, 2753 (1902).

5430 g Malonester und Trimethylenbromid geben:		% d. ang. Menge
Dicarbonsäureester	1600	29,6
Monocarbonsäure	410	7,5
Monocarbonsäurechlorid	368	6,8
Amid	172	3,2
Salzs. Amin	160,5	2,9

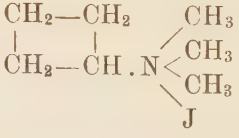
II. Teil.
Abkömmlinge des Cyklobutans.

1. Kapitel.
Cyklobuten.

Zur Darstellung von Cyklobuten aus Cyklobutylaminchlorhydrat diente mir die Methode der erschöpfenden Methylierung von A. W. Hofmann[1]) nach dem von R. Willstätter[2]) beschriebenen Vorbilde der Umwandlung von Cykloheptylamin in Cyklohepten.

Als erstes Zwischenprodukt isolierte ich das

1. Cyklobutyltrimethylammoniumjodid.



50 g Cyklobutylaminchlorhydrat gelöst in 250 g Holzgeist befinden sich in einem geräumigen Rundkolben, welcher mit sicher wirkendem Rückflufskühler sowie 2 Tropfentrichtern für Jodmethyl bzw. Kalilauge versehen ist.

Das Jodmethyl wird angewandt in methylalkoholischer Lösung (1 : 1), die Kalilauge als 23 proz. methylalkoholisches Kali.

1) B. 15, 762 (1882).
2) 317, 220 (1901).

Man läfst zuerst 113 g Alkali, dann 66 g Jodmethyllösung langsam zutropfen.

Die Reaktion vollendet man nach dem Stehenlassen über Nacht durch einstündiges Kochen auf dem Wasserbade. Tritt trotzdem nicht ganz neutrale Reaktion ein, so führt man dieselbe durch einige Tropfen Jodmethyl herbei.

Nachdem noch zwei weitere Male ganz analog verfahren wurde, gibt man einen Überschufs von 100 g unverdünntem Jodmethyl sowie langsam 150 g Kali hinzu.

Auch hier kann das Ausbleiben der neutralen Reaktion nach längerem Stehen und Kochen durch einige Tropfen Jodmethyl ausgeglichen werden.

Der Alkohol wird mit Wasserdampf übergetrieben und der Rückstand zur Trockne verdampft, wobei eine neutral reagierende Salzmasse hinterbleibt.

Einige Schwierigkeit bot die Wahl des richtigen Lösungsmittels zur möglichst vollständigen Trennung von Jodmethylat und Jodkalium.

Am geeignetsten erschien Chloroform. Doch ist das Methylat selbst nach längerem Kochen nur schwer darin löslich, so dafs es bei grofsen Mengen nicht angewandt werden kann.

Den gröfsten Löslichkeitsunterschied fand ich beim Aceton. Aber auch hiebei wäre, wie Versuche zeigten, längeres Kochen am Rückflufskühler nötig gewesen, was ich gerade beim Aceton vermeiden wollte.

Das einzige organische Lösungsmittel, in welchem sich das Jodmethylat namentlich bei kurzem Erwärmen ziemlich leicht löst, ist absoluter Alkohol. Zwar läfst sich damit auf einmal eine vollständige Trennung nicht erzielen, doch ist es auf diese Weise möglich, durch kurzes Erwärmen verhältnismäfsig rasch das Jodmethylat von Jodkalium zu befreien.

Ich behandelte daher das Salzgemisch wiederholt mit absolutem, über Kalk getrocknetem Alkohol kurze Zeit in der Wärme und dampfte jedesmal zur Trockne ein. Nach vier- bis fünfmaliger Wiederholung dieses Prozesses war das Jodmethylat frei von anorganischer Substanz. Die Rückstände extrahierte ich dann noch einige Tage und Nächte im „Soxhlet“ mit Chloroform. Ausbeute: 305 g Jodmethylat aus 160,5 g Aminsalz, d. i. 85 % der Theorie.

Das Cyklobutyltrimethylammoniumjodid ist in rohem Zustande eine leicht gelbbraun gefärbte Salzmasse.

Aus Aceton umkristallisiert bildet es feine weifse Nadeln vom Zersetzungspunkt 256—257 °.

In Wasser und trocknem Holzgeist schon in der Kälte leicht löslich, zeigt es sich in absolutem Alkohol etwas schwerer löslich, jedoch in der Hitze leichter als in der Kälte. In Aceton ist es in der Hitze leicht, in der Kälte schwer, in Chloroform selbst nach längerem Kochen nur schwer löslich. Zur Analyse wurde es wiederholt aus Aceton umkristallisiert.

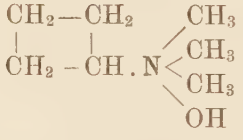
0,2542 g Substanz gaben: 0,2467 g AgJ.

Berechnet für $C_7H_{16}N.J$: J 52,63 %

Gefunden: J 52,43 %

Die Gesamtmenge wurde nicht umkristallisiert, sondern gleich weiter verarbeitet zu

2. Cyklobutyltrimethylammoniumhydroxyd.



Zu 40 g frisch bereitetem Silberoxyd wird eine möglichst konzentrierte Lösung von 40 g Jodmethylat in Wasser gegeben. Die alsbald einsetzende Reaktion läfst sich an dem Auftreten eines stark basischen, tranartigen Geruches erkennen. Man läfst unter häufigem Umschütteln am besten über Nacht stehen und erkennt das Ende der Reaktion, sobald sich in einer Filtratprobe kein Jod mehr nachweisen läfst. Man filtriert durch ein gehärtetes Filter ab, ohne Filtrat und Waschwasser mit einander zu vereinigen. Um möglichste Konzentration beizubehalten, empfiehlt es sich, die konzentrierte Lauge zuerst vorsichtig abzugiefsen, das Auswaschen des Niederschlages im Reaktionsgefäfs unter öfterem Dekantieren vorzunehmen und dann erst abzusaugen.

Das anfangs gelbliche Filtrat färbt sich beim Stehen an der Luft dunkel bis schwarz unter Ausscheidung von Silber.

Ohne die Base weiter zu isolieren, wurde sie sofort durch Erhitzen zersetzt.

Ein mit Tropftrichter und absteigendem Kühler versehener Kolben enthält die Base. Der Kühler ist durch einen Vorstofs mit einer Saugflasche verbunden, an die sich zwei hintereinander geschaltete „Piloty“vorlagen schliefsen. Der ganze Apparat mufs luftdicht

sein. Die Vorlagen sind beschickt mit reinem Chloroform und werden stark gekühlt.

Man beginnt mit dem Einengen des Waschwassers. Die eigentliche Zersetzung erfolgt erst bei ziemlich starker Konzentration. Unter lebhaftem Schäumen tritt im Kühler das Verdichten einer leicht flüchtigen Verbindung, in den Vorlagen lebhafte Absorption eines Gases ein. Am Schlusse beobachtet man Gasentwicklung, ohne dafs in den Vorlagen etwas gebunden wird, worauf dann wieder fast vollkommene Absorption folgt. Selbst die Anwendung von Quecksilber als Sperrflüssigkeit vermochte hier eine Änderung nicht hervorzurufen. Es handelt sich hiebei wahrscheinlich um andere Zersetzungsprodukte. Acetylen liefs sich nicht nachweisen.

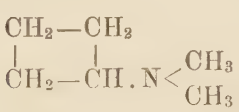
Nach beendeter Destillation treibt man durch Verdampfen warmen Wassers unter Abstellen des Kühlers alle gasförmigen Produkte in die Vorlagen.

Das Destillat der Saugflasche wird mit dem Chloroform der Vorlagen rasch ausgeschüttelt, die abgehobene Chloroformlösung durch Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure von basischen Bestandteilen befreit und mit Kaliumkarbonat getrocknet.

Ebenso werden im Destillat die Basen gebunden. Die wässrigen, vereinigten Lösungen enthalten aufser Trimethylaminsalz das Salz der als Nebenprodukt entstandenen neuen Base, das Chloroform den Kohlenwasserstoff.

A. Die entstandene Base.

Cyklobutyldimethylamin.



Zur Isolierung der Base wurde dieselbe durch Kalilauge 1 : 1, sowie Stangenkali in Freiheit gesetzt, in Äther aufgenommen und mit Baryumoxyd getrocknet.

Die nochmals zur völligen Klärung über BaO rasch filtrierte Lösung hinterliefs beim vorsichtigen Abdampfen des Äthers in einem Wasserbade von 40° ca. 1,5 g eines gelb gefärbten Öls, welches über BaO fraktioniert wurde.

Die Base destillierte von 95—96° (unc.) als farblose Flüssigkeit, von stark basischem, fischähnlichem Geruch (0,92 g).

Sie löst Wasser auf, ist in kaltem Wasser leicht und warmen hingegen schwer löslich; eine konzentrierte Lösung trübt sich milchig schon durch die Wärme der Hand.

Bei der Analyse ergaben:

I. 0,1045 g Substanz: 0,2765 g CO_2 und 0,1209 g H_2O

II. 0,1545 g Substanz: 0,4102 g CO_2 und 0,1820 g H_2O

III. 0,1405 g Substanz: 17,3 ccm N bei 10° und 712,5 mm.

Berechnet für $C_6H_{13}N$: C 72,63 %, H 13,21 %, N 14,61 %.

Gefunden: C 72,16 % (I), 72,41 % (II), H 12,94 % (I), 13,18 % (II), N 13,82 % (III).

Mit Platinchlorwasserstoffsäure liefert die Base ein prachtvoll in vierseitigen Prismen kristallisierendes Platinat, in Wasser in der Kälte wie Hitze leicht löslich, in absolutem Alkohol in der Wärme schwer, in der Kälte fast unlöslich. Nur aus ganz konzentrierter wässriger Lösung vermag es zu kristallisieren.

Das Platinat ist kristallwasserhaltig. An der Luft beständig, verliert es über Schwefelsäure und im Toluolbad bei 100° $^1/_2$ Molekül Kristallwasser.

Bei der Analyse ergaben:

I. 0,1009 g Substanz 0,0326 g Platin,

II. 0,0396 g Substanz 0,0128 g Platin.

Berechnet für $(C_6H_{13}N.HCl)_2PtCl_4$: Pt 32,05 %

Gefunden: I. Pt 32,31 %, II. Pt 32,32 %.

Kristallwasserbestimmung:

0,1526 g Substanz verloren über Schwefelsäure und im Toluolbad bei 100°: 0,0016 g.

Berechnet für $(C_6H_{13}N.HCl)_2.Pt.Cl_4 + {}^1/_2H_2O$: 1,46 % H_2O.

Gefunden: 1,04 %.

Die Base bildet ferner ein gut kristallisierendes Pikrat in zitronengelben feinen Nadeln. Es ist in kaltem Wasser schwer, in heifsem leicht löslich. Bei 185° beginnt es zu erweichen und schmilzt von 187—189°.

Das Goldsalz ($C_6H_{13}N.H.Cl.Au.Cl_3$) kristallisiert in hellgelben, säuligen Nadeln, in kaltem Wasser schwer, in heifsem leicht löslich, in absolutem Alkohol in der Kälte wie in der Hitze leicht löslich. Smp. 135—139°. Die Hauptmenge der Base diente dazu, wieder in Jodmethylat übergeführt zu werden.

B) Der entstandene Kohlenwasserstoff.

Cyklobuten.

Der gasförmige Kohlenwasserstoff wurde als solcher nicht isoliert, sondern in Form seines Bromides untersucht. Die Chloroformlösung zeigte sich permanganatunbeständig, was den ungesättigten Charakter des Kohlenwasserstoffes beweist. Dafs lediglich eine Doppelbindung vorhanden ist, zeigte die Addition von nur zwei Atomen Brom.

II. Kapitel.

Cyklobutendibromid.

1. Rohes Cyklobutendibromid.

Die kohlenwasserhaltige Chloroformlösung befindet sich in einem geräumigen Erlenmayer, welcher durch einen mit Frankenstein'schem Rührer und Thermometer versehenen Kork fest verschlossen ist.

Das Ganze steht zur leichteren Beobachtung der Bromfarbe in einer Kältemischung mit weifsem Kochsalz, die so reguliert wurde, dafs im Gefäfs die Temperatur nicht unter -5^{0} sank. Das angewandte Brom wurde mit konzentrierter Schwefelsäure ausgeschüttelt und destilliert.

Durch einen spitz ausgezogenen, in das obere Rührende passenden Tropftrichter wird während des Turbinierens eine Lösung von trockenem, reinem Brom in Chloroform langsam zugegeben. Die Entfärbung tritt sofort ein, verlangsamt sich mit der Zeit und macht dann schliefslich einer schwachen Bromfarbe Platz, die auch nach längerer Zeit bestehen bleibt.

Die Bromierung verläuft glatt, ohne eine Spur von Bromwasserstoffentwicklung.

Das Chloroform wurde im Vakuum bei Zimmertemperatur abdestilliert.

Als Rückstand hinterblieb eine schwach gefärbte Flüssigkeit von stechendem, stark zu Tränen reizenden Geruch, welche bei der Destil-

lation im Vakuum unter einem Durchschnittsdruck von 15 mm von 72,5—76° als wasserhelles leichtflüssiges Liquidum überging.

Aus 312,5 g Jodmethylat wurden erhalten: 83 g Dibromid, d. i. 29,92 % d. Th. oder 21,11 g Kohlenwasserstoff, d. i. 0,38 % der ursprünglich angewandten Menge Malonester und Trimethylenbromid.

Der Körper erwies sich der Analyse nach als unrein.

0,4533 g Substanz gaben 0,8148 g Bromsilber.

Berechnet für $C_4H_6Br_2$: Br 74,74 %.

Gefunden: Br 76,16 %.

2. Butadiëndibromid.

$Br.CH_2.CH{=}CH.CH_2.Br.$

Aus dem Nachlauf des flüssigen Dibromides kristallisierten über Nacht flächenreiche, lamellenartig geschichtete Tafeln, welche schwaches Lichtbrechungsvermögen zeigten.

Der Körper besitzt einen stark zu Tränen reizenden Geruch und schmerzt, wenn auf die Hand gebracht. Bei 49° beginnt er zu erweichen und schmilzt dann scharf von 49,5—50,5°. In verdünnter alkoholischer Sodalösung ist er permanganatunbeständig. An der Luft, sowie mit flüssigem Cyklobutendibromid leicht flüchtig, löst er sich spielend in Aceton, Chloroform, Benzol etc., schwerer in Gasolin und absolutem Alkohol.

Bei der Analyse ergaben: 0,1276 g Substanz 0,1050 g CO_2 und 0,0346 g H_2O.

Berechnet für $C_4H_6Br_2$: C 22,43 %, H 2,83 %.

Gefunden: C 22,44 %, H 3,01 %.

Sowohl die Analyse sowie Eigenschaften stimmen mit dem von Griner[1]) und Thiele[2]) beschriebenen Butadiëndibromid (Smp. 53°) überein.

3. Reines Cyklobutendibromid.

44,7 g Dibromid wurden unter Kühlung in 75 g einer 24 proz. ätherischen Dimethylaminlösung langsam eingetragen. Es tritt sofort unter milchiger Trübung Ausscheidung von bromwasserstoffsaurem Dimethylamin ein. Doch ist dieselbe sehr gering und nimmt nach stundenlangem Stehen nicht merklich zu.

Nach Lösen des Salzes in wenig Wasser werden die Basen durch vorsichtiges Versetzen mit verdünnter Salzsäure gebunden.

1) C. r. 116, 724 (1893); 117, 553 (1893).

2) A. 308, 333 (1899).

Die mit frisch geglühtem Natriumsulfat getrocknete Ätherlösung hinterläfst beim Verdampfen des Lösungsmittels den gröfsten Teil des angewandten Dibromides als wasserhelle Flüssigkeit (40 g aus 44,7 g unreinem Dibromid, d. i. 89 % der angewandten Menge).

Analyse:

I. 0,3043 g Substanz gaben 0,5359 g Bromsilber.

II. 0,2933 g Substanz gaben 0,2419 g CO_2 und 0,0773 g H_2O.

Berechnet für $C_4H_6Br_2$: Br 74,74 %, C 22,46 %, H 2,89 %.
Gefunden: Br 74,94 % (I), C 22,43 % (II), H 2,82 % (II).

Die Verbindung ist also reines Cyklobutendibromid.

Das Cyklobutendibromid ist eine schwere Flüssigkeit vom spezifischem Gewicht 1,9718 $\left(D\frac{0°}{4°}\right)$. Bei $-2°$ erstarrt es zu einer weifsen blätterigen Kristallmasse, welche von 1—4° unscharf schmilzt. Das Bromid ist wasserhell, sehr beständig und besitzt schwach stechenden Geruch. Unter gewöhnlichem Druck siedet es von 171—174°, während es im Vakuum unter 24 mm Druck glatt bei 69,5° übergeht (corr.).

4. Tetramethyldiaminobuten.

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!N.CH_2.CH{=}CH.CH_2.N\!<\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$$

Zur Identifizierung der durch Einwirkung von Dimethylamin in der Kälte entstandenen Base wurde die Ätherlösung derselben vorsichtig abgedampft.

Dieselbe hinterliefs eine kleine Menge (1,2 g) eines schwach gelblich gefärbten Öls von stark basischem, narkotischem Geruch, der an Formaldehyd erinnert.

Die Base ist in heifsem Wasser ziemlich leicht löslich und zwar etwas leichter wie in der Kälte, so dafs die warm gesättigte Lösung in der Kälte Öl ausscheidet.

In alkoholisch verdünnter schwefelsaurer Lösung zeigt sie sich permanganat unbeständig. Sie ist im Vakuum enorm flüchtig und siedet unter gewöhnlichem Druck von 163—166°, bei 24,5 mm von 39—40°. Beider Analyse ergaben:

I. 0,1290 g Substanz, 0,3139 g CO_2 und 0,1455 g H_2O.

II. 0,1711 g Substanz, 0,4196 g CO_2 und 0,1964 g H_2O.

III. 0,0702 g Substanz bei 720 mm und 12° 11,8 ccm N.

Berechnet für $C_8H_{18}N_2$: C 67,51 %, H 12,75 %, N 19,74 %.
Gefunden: C 66,36 % (I), C 66,89 % (II), H 12,53 % (I), H 12,76 % (II), N 18,89 % (III).

Das Platinat $(C_8H_{18}N_2 . 2HCl)Pt . Cl_4$ kristallisiert in prachtvoll ausgebildeten sechsseitigen Prismen mit aufgesetzten Pyramiden. Es ist in heifsem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich, so dafs es sich daraus gut umkristallisieren läfst. Bei der Analyse gaben:

I. 0,0669 g Substanz, 0,0240 g Platin.
II. 0,0163 g Substanz, 0,0058 g Platin.

Berechnet für $(C_8H_{18}N_2 . 2HCl)Pt . Cl_4$: Pt 35,31 %.
Gefunden: Pt 35,87 % (I), Pt 35,58 % (II).

Das Platinat enthält $1^1/_2$ Moleküle Kristallwasser. An der Luft beständig, verliert es im Toluolbad bei 100° im Ganzen $1^1{}_2$ Moleküle Wasser.

Analyse:

0,1872 g Substanz verlieren im Toluolbad bei 100° 0,0089 g Wasser.

Berechnet für $(C_8H_{18}N_2 . 2H . Cl)Pt . Cl_4 + 1^1/_2H_2O$: H_2O 4,67 %.
Gefunden: H_2O 4,75 %.

Die Base ist

Tetramethyldiaminobuten,

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!N . CH_2CH{=}CHCH_2 . N\!<\!\!\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$$

entstanden durch Einwirkung von Dimethylamin in der Kälte auf das im Cyklobutendibromid als Verunreinigung enthaltene Butadiëndibromid

$$Br . CH_2 . CH{=}CH . CH_2 . Br.$$

III. Kapitel.

Versuche zur Darstellung von Cyklobutadiën.

$$\begin{matrix} CH{=}CH \\ | \quad | \\ CH{=}CH \end{matrix}$$

1. Cyklobutendibromid und Dimethylamin in der Hitze.

$^1/_2$ g Dibromid wurde mit 8 g 24proz. ätherischer Dymethylaminlösung im Einschmelzrohr sechs Stunden auf 100° erhitzt, ohne dafs Reaktion eintrat. Weiteres fünfstündiges Erhitzen auf 150° führte nur zu Spuren kristallinischer Ausscheidung, verunreinigt durch ölige Beimengungen.

Da ein Versuch mit benzolischer Dimethylaminlösung bei sechsstündigem Erhitzen auf 140° etwas reichlichere Kristallbildung lieferte, wurden 5 g Dibromid mit 20 g 22 proz. benzolischer Dimethylaminlösung 5 Stunden der Temperatur von 175° ausgesetzt.

Wie früher wurden die Kristalle in wenig Wasser gelöst und die Basen mit verdünnter Salzsäure gebunden. Die mit frischgeglühtem Natriumsulfat getrocknete Benzollösung ergab nach dem Verdampfen 1 g unverändertes Dibromid (Sdp. 160—174°) (b = 716,5). Die gebildete Base wurde aus der wässerigen Lösung mit Alkali in Freiheit gesetzt, in Äther aufgenommen und mit Baryumoxyd getrocknet.

Das durch Abdampfen des Lösungsmittels isolierte Reaktionsprodukt zeigte keinen konstanten Siedepunkt, sondern ging von 150° bis 200° unscharf über. Ausbeute 0,2 g, d. i. 4 % der angewandten Menge Dibromid.

Es liegt ein Gemenge vor, dessen gröfserer Teil in kaltem Wasser sehr leicht, in warmem schwer löslich ist. Schon die Wärme der Hand genügt, um Gelöstes wieder auszuscheiden. Der Rest ist in Wasser unlöslich. Kleine Mengen der löslichen Teile zersetzen sich beim Erhitzen mit verdünnter Säure unter Bildung stickstoffreier Substanzen, während die Hauptmenge beständig ist.

Der Körper reagiert in schwefelsaurer Lösung mit Permanganat und gibt kein schwer lösliches Platinat.

2. Einwirkung von wasserfreiem Trymethylamin auf Dibromid.

2,5 g Trymethylamin wurden aus einer 33 proz. wässrigen Lösung entwickelt, scharf getrocknet und unter starker Kühlung in einem Einschmelzrohr verdichtet.

Siebenstündiges Erhitzen mit 3 g Dibromid auf 120° brachte schwache kristallinische Ausscheidung. Die Temperatur wurde weitere drei Stunden auf 150° gesteigert, wodurch starke Braunfärbung eintrat, bis endlich nochmaliges fünfstündiges Erhitzen auf 180° den ganzen Rohrinhalt zu einer schwarzen, mit Kristallen durchsetzten Masse erstarren liefs. Der Rückstand hatte stark basischen, tranartigen, etwas an Kohlenwasserstoff erinnernden Geruch.

Bei der eingehenderen Untersuchung ergab sich ein in Wasser und Alkohol in der Hitze löslicher und ein unlöslicher Teil.

Durch wiederholtes Lösen und Eindampfen wurden schliefslich 2 g eines weifsen, fein kristallinischen Produktes isoliert.

Der Körper ist hygroskopisch und entwickelt schon in der Kälte mit Alkali reichlich Amin. Er schmilzt unscharf von 225—235°, ist in heifsem wie kaltem Wasser leicht, schwerer in Alkohol löslich. Sein Platinat zersetzt sich von 240—245°.

Diese Eigenschaften sprachen für bromwasserstoffsaures Trimethylamin. Es wurde daher solches hergestellt und die Eigenschaften verglichen. Dadurch gelang es, die beiden Körper zu identifizieren.

Da das Rohr beim Öffnen schwachen Druck und das ausströmende Gas Kohlenwasserstoffgeruch zeigte, so erscheint die Bildung von Cyklobutadiën auf diesem Wege nicht ganz ausgeschlossen.

Doch wurde von einer weiteren Ausarbeitung des Versuches abgesehen.

Cyklobuten und Jod.

An dieser Stelle sei eines Körpers Erwähnung getan, von welchem ich leider aus Mangel an reinem Material brauchbare Analysenwerte nicht erhalten konnte.

Ich isolierte denselben bei einem Versuche, Cyklobutendijodid darzustellen.

Ein Teil des aus Cyklobutyldimethylamin wiedergewonnenen Jodmethylats wurde in die Ammoniumbase übergeführt und dieselbe zu Cyklobuten zersetzt.

Das Eintragen von Jod geschah in analoger Weise wie das von Brom bei der Darstellung von Cyklobutendibromid. Zur Anwendung kam eine Lösung von 10 g J in 150 g reinem, trockenem Chloroform.

Merkwürdigerweise zeigte sich gleich zu Anfang selbst nach längerem Stehen nicht die geringste Spur von Entfärbung.

Nach Hinzufügen der gesamten Jodlösung wurde das Reaktionsprodukt mehrere Wochen dem Sonnenlicht ausgesetzt. Doch konnte auch da aufser ganz geringer mikrokristallinischer Ausscheidung am oberen Rande der Flüssigkeit keine wesentliche Veränderung bemerkt werden.

Nach dem Entfernen des überschüssigen Jods mit Thiosulfat wurde von der mit Kaliumkarbonat getrockneten Lösung das Chloroform abgedampft. Ein Versuch, den tief rot gefärbten Rückstand im Vakuum zu destillieren, mifslang, da trotz aller Sorgfalt Zersetzung unter Bildung einer neuen Verbindung eintrat.

Dieselbe kristallisierte aus dem Nachlauf sowie nach längerem Stehen und Impfen auch aus den übrigen Fraktionen in prachtvoll ausgebildeten, derben, flächenreichen Tafeln.

Der Körper ist in Gasolin schon in der Kälte leicht, in absolutem Alkohol in der Hitze leicht, in der Kälte schwerer löslich. Nach dem Umkristallisieren schmilzt er von 43—44°. Das Fehlen von weiterem reinen Material machte den Untersuchungen ein Ende.

3. Dibromid und Chinolin.

I. Versuche zur Kondensation gasförmiger Produkte.

3 g Dibromid wurden im Ölbad mit 12 g frisch destilliertem über Baryumoxyd getrocknetem Chinolin in einem kleinen Rundkölbchen langsam erhitzt. Dasselbe trug einen kleinen Rückflufskühler, verbunden mit einem kapillar ausgezogenen Verdichtungsrohr, welches seinerseits in ein stark gekühltes Einschmelzrohr mündete.

Die anfangs klare, helle Flüssigkeit färbte sich bald stark dunkel. Bei 130° bemerkte ich im Reaktionsgefäfs das Auftreten einer lichtbrechenden Flüssigkeit, was mir die intermediäre Bildung eines Monobromides als möglich erscheinen liefs.

Mit steigender Temperatur mehrte sich die Dunkelfärbung des Kolbeninhaltes, bis bei 225° leichtes Sieden und schwache Gasentwicklung eintrat.

Dieselbe dauerte fort bis gegen 240°, bei welcher Temperatur das Reaktionsprodukt streng zähflüssig zu werden begann.

Beim Erkalten erstarrte das Ganze zu einer steinharten, tief dunkelroten Masse.

Kondensation gasförmiger Produkte konnte nicht erzielt werden. Der Rohrinhalt zeigte schwachen Kohlenwasserstoffgeruch. Ein anschliefsender Versuch, das beobachtete Zwischenprodukt zu gewinnen, führte hier zu keinem Resultate. Doch gelang die glatte Isolierung desselben später bei Anwendung von Ätzkali.

II. Versuch zur Absorption gasförmiger Produkte in Chloroform.

Da die Kondensation gasförmiger Produkte nicht geglückt war, versuchte ich ihre Absorption in Chloroform.

Die Anordnung des Reaktionsgefäfses war dieselbe.

Zur Aufnahme der Absorptionsflüssigkeit dienten zwei kleine, weithalsige Pulverflaschen. Zwischengeschaltet war ein U-Rohr mit Bimssteinstücken, bestreut mit saurem schwefelsaurem Natrium, um Chinolin zurückzuhalten. Durch den ganzen Apparat, der so gedrängt als möglich zusammengestellt war, konnte jederzeit ein Kohlensäurestrom geleitet werden.

5 g Dibromid wurden mit 20 g Chinolin drei bis vier Stunden lang im Ölbad auf 225° erhitzt, wobei ziemlich lebhafte Absorption in den Vorlagen eintrat. Nach quantitativem Übertreiben des Gases in dieselben zeigte die Chloroformlösung lebhaftes Bromadditionsvermögen. Doch betrug die verbrauchte Brommenge nur ein halbes Gramm. Rückbildung des alten Kohlenwasserstoffes war also ausgeschlossen, da eine 5 g Dibromid entsprechende Menge Cyklobuten zur Absättigung 3,5 g Brom benötigt hätte. Das gebildete Additionsprodukt konnte ich jedoch nicht erhalten, da das beim Abdampfen des Lösungsmittels zurückgebliebene Öl sich bei der Destillation von 190—225° unter starker Bromwasserstoffentwicklung zersetzte.

Doch gelang es mir, ein Bromprodukt auf anderem Wege zu isolieren, indem ich bei einem weiteren Versuch das gebildete Gas direkt in reines Brom leitete.

III. Butadiëntetrabromid.

$CH_2.Br.CH.Br.CH.Br.CH_2.Br.$

Die Anordnung blieb dieselbe, nur trug diesmal auch das Absorptionsgefäfs einen kleinen Kühler. Um eventuell entstehendes Cyklobutadiën zu binden, schlofs ich noch eine sog. „Wetzel'sche" Waschflasche an, welche mit 40 g konzentrierter Salpetersäure und 60 g konzentrierter Schwefelsäure beschickt war. Ein kurzes zwischengeschaltetes Rohr, gefüllt mit Bimssteinstücken und rotem Phosphor sowie Chlorcalium sollte Brom und Feuchtigkeit zurückhalten.

Angewandt wurden 10 g Dibromid und 40 g reines Chinolin, in der Vorlage 8 g reines Brom, überschichtet mit Wasser.

Die Ausführung der Reaktion war dieselbe wie in den vorhergehenden Fällen.

In der Bromvorlage schieden sich sehr bald schwach gelb gefärbte, feine Nadeln aus, während in der Nitriersäure keine Absorption bemerkt werden konnte.

Nach Beendigung des Versuches wurde der Inhalt der Wetzelflasche mit Wasser versetzt, mit Ammoniak neutralisiert und ausgeäthert. Die mit wasserfreiem Kupfersulfat getrocknete Lösung ergab beim Abdampfen keinen Rückstand. Die Nitriersäure hatte also nichts aufgenommen.

Der Inhalt der Bromvorlage wurde mit Chloroform verdünnt und das ganze im Vakuum eingeengt, wobei ziemlich reichliche Kristallabscheidung eintrat. Daneben zeigten sich Spuren öliger Bestandteile.

Nach Lösen des Rückstandes in Gasolin schieden sich aus der gelblich gefärbten Lösung weifse, langnadelige Drüsengebilde aus, welche nochmals aus Gasolin umkristallisiert wurden.

Die Verbindung besitzt einen stark zu Tränen reizenden Geruch, löst sich in Gasolin in der Hitze leicht, schwerer in der Kälte und schmilzt bei 117°. Bei der Analyse ergaben:

0,0961 g Substanz 0,1933 g Bromsilber.

Berechnet für $C_4H_6Br_4$: 85,61 % Br.

Gefunden: 85,61 % Br.

Der Körper ist also Butadiëntetrabromid,

$CH_2 . Br . CH . Br . CH . Br . CH_2 . Br$

wie es zuerst von Henninger[1]) erhalten und beschrieben worden ist.

Bei all den vorhergehenden Versuchen war das geringe Auftreten gasförmiger Produkte befremdend. Die erhaltenen Mengen derselben stehen in gar keinem Verhältnis zum angewandten Dibromid und Chinolin.

Naheliegend war noch das Entstehen von Acetylen aus primär gebildetem Cyklobutadiën, da der Nachweis desselben bei bisherigen Versuchsanordnungen noch nicht berücksichtigt worden war. Die Bildung einer entsprechenden Menge dieses Gases hätte die beobachtete anormale Reaktion erklären können. Doch führte auch hier ein diesbezüglicher Versuch nicht zum Ziel.

Die Hauptreaktion hatte also zwischen Dibromid und Chinolin selbst stattgefunden.

Der Chinolinrückstand.

Derselbe bildet eine harte, tief dunkelrot gefärbte Masse, deren zerkleinerte Teilchen metallischen, käfergrün schillernden Glanz besitzen.

Dafs es sich nicht nur um bromwasserstoffsaures Chinolin handelte, ergab sich aus der Unlöslichkeit des Rückstandes in Wasser, sowie aus der Tatsache, dafs nach dem Versetzen mit Natronlauge und Ausschütteln mit Äther, beim Verdampfen der Ätherlösung nur ganz geringe Spuren unreinen Chinolins zurückblieben.

Die nähere Untersuchung ergab einen Alkohol löslichen und einen Alkohol unlöslichen Teil.

Der eingeschlagene Weg war folgender:

---

1) Ber. 6, 70 (1873).

Der fein gepulverte Rückstand wurde drei Tage in Soxhlets Extraktionsapparat mit absolutem Alkohol ausgezogen.

Der in Alkohol lösliche Teil.

Aus der heifsen, tief dunkelroten Flüssigkeit liefs sich durch Versetzen mit viel Essigäther ein anfangs ziegelroter, rasch dunkelbraun werdender Körper isolieren. Derselbe löst sich schon in der Kälte in konzentrierter Salzsäure mit tief gelbroter Farbe. Es liegt also ein Körper mit basischen Eigenschaften vor.

Die Base.

Mit Natronlauge tritt zuerst weinrote Färbung, dann fast völlige Entfärbung der Lösung ein, während ein gelbbrauner leicht zusammenklumpender Niederschlag ausfällt.

Nach dem Trocknen resultiert ein hellbrauner, feinpulvriger Körper, die unreine Base.

Zur Reinigung wurde dieselbe in kaltem Alkohol gelöst, mit Wasser gefällt und nochmals in konzentrierter Salzsäure aufgenommen. Nach dem Fällen mit Natronlauge löst sie sich in Äther mit gelbroter, grünlich fluoreszierender Farbe. Nach dem Abdampfen des Äthers hinterbleibt die Base als hellbraunes Pulver, das in Chloroform mit tief rotbrauner, grün fluoreszierender Farbe in Lösung geht.

In verdünnter Schwefelsäure löst sich die Base mit roter Farbe. Sie zieht auf Wolle so gut wie gar nicht auf, dagegen in verdünnter saurer Lösung auf tanierte Baumwolle mit tiefroter Farbe.

Verschiedene Versuche, kristallisierte Ausscheidungen zu erhalten, blieben erfolglos. Ebenso zeigte der Körper keinen konstanten Schmelzpunkt. Auch die Analyse bewies, dafs kein einheitliches Produkt vorlag, da die erhaltenen Werte kein einfaches Verhältnis von Stickstoff und Halogen ergaben.

Der in Alkohol unlösliche Teil

lag als käfergrün schillerndes, braunrotes Produkt vor. Auch er hat basischen Charakter und löst sich in konzentrierter Salzsäure mit tief gelbroter Farbe, wenn auch in der Kälte etwas schwerer wie in der Wärme.

Die Base.

Beim Versetzen mit Natronlauge fällt sehr glatt ein flockiger, voluminöser Niederschlag aus, der an Eisenoxydhydrat erinnert.

Diese unreine Base bildet in trockenem Zustand ein rostbraunes Pulver, das sich gleichfalls in Chloroform mit grünlicher Fluorescenz und rotbrauner Farbe löst. Die Base ist in Äther unlöslich, löst sich aber in verdünnter Mineralsäure mit roter Farbe.

Sie zieht fast gar nicht auf Wolle, dagegen auf tanierte Baumwolle mit kupferiger, gelbroter Farbe bei Anwesenheit von Alkohol und verdünnter Säure.

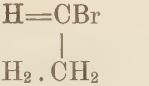
Die gereinigte Base ist in Alkohol in der Kälte wie in der Hitze nur sehr schwer löslich.

Auch hier ergaben Halogen und Stickstoffbestimmung kein brauchbares Resultat.

Von einer weiteren Untersuchung wurde abgesehen, da eine eingehende Konstitutionsermittlung zu weit geführt hätte.

IV. Kapitel.

Bromcyklobuten und Acetylen.



1. Dibromid und Kali.

Der Apparat bestand aus einem Rundkölbchen mit aufgesetztem kleinen Kühler, daran geschaltet eine Waschflasche mit Silbernitratlösung, ein weithalsiges Reagenzglas nach Brühl, beschickt mit 8 g Brom und Wasser, ein zwischengeschaltetes Rohr mit rotem Phosphor und Chlorkalium und eine Waschflasche mit Nitriersäure, verschlossen mit einem Chlorcalciumrohr. Durch den ganzen, luftdicht schliefsenden Apparat konnte ein Kohlensäurestrom geleitet werden.

5 g Dibromid wurden mit 10 g reinem, gepulverten Kali im Ölbad langsam erhitzt. Bei 91° trat leichtes Sieden ein unter gleichzeitigem Verdichten einer wasserhellen Flüssigkeit. Dieselbe blieb während des weiteren Erhitzens im lebhaften Sieden und zeigte sich bis gegen 200° unverändert.

Von 210° an trat ziemlich lebhafte Gasentwicklung ein. Die Silbernitratlösung beginnt sich milchig zu trüben, um nach kurzer Zeit einen weifsen flockigen Niederschlag abzusetzen. Vor der Bildung von Acetylen zeigte deutliche Schlierenbildnng das Lösen eines weiteren gasförmigen Reaktionsproduktes, dessen Isolierung jedoch unmöglich war.

In der Bromvorlage trat während des ganzen Prozesses nur schwache Absorption ein.

Die quantitative Bestimmung des Acetylens erfolgte:

1. Durch Feststellung der Menge der ausgeschiedenen Acetylenverbindung.

2. Durch Feststellung der unverändert gebliebenen Menge Silbernitrat.

ad 1. Die angewandte Silberlösung war neutral.

Der erhaltene Niederschlag wurde soweit als möglich aus der Flasche entfernt und das Ganze durch Versetzen mit Ammoniak in gewöhnliches Acetylensilber verwandelt. Ein mechanisch nicht zu entfernender Rest mufste mit konzentrierter Salzsäure zersetzt werden. Fällen mit Silbernitrat und Umrechnen des erhaltenen Chlorsilbers auf Acetylensilber ergänzte quantitativ die schon isolierte Menge des Reaktionsproduktes.

Im Ganzen resultierten 2,2930 g trocknes, gewichtskonstantes Acetylensilber (≡ 4,67 g Silbernitrat), welches sich der Analyse nach als rein ergab.

Analyse: 0,1106 g Substanz gaben 0,1320 g Chlorsilber.

Berechnet für C_2Ag_2: 89,99 % Ag.

Gefunden: 89,84 % Ag.

ad 2. Die unverändert gebliebene Menge Silbernitrat wurde als Chlorsilber bestimmt und dasselbe umgerechnet. Erhalten: 22,21 g AgCl (≡ 26,33 $AgNO_3$).

Zusammenfassung: Angewandt 31 g Silbernitrat.

Zur Bildung von Acetylensilber verbraucht:

4,67 g $AgNO_3$

Zurückgewonnen: 26,33 g $AgNO_3$

Summe: 31,00 g $AgNO_3$

Im Ganzen wurden erhalten: 0,3558 g Acetylen, d. i. 30 % d. Th.

An Bromierungsprodukt liefsen sich nur Spuren eines braunen Öles von stark stechendem Geruch isolieren.

Die Nitrierflüssigkeit lieferte keinen Rückstand.

2. Bromcyklobuten.

$$\begin{array}{l} CH{=}CBr \\ | \quad | \\ CH_2 . CH_2 \end{array}$$

Zur Herstellung und Isolierung des Produktes diente folgender Apparat:

In ein 40 ccm-Kölbchen ist ein kleiner durch eine Kugel erweiterter Siedeaufsatz eingeschliffen, welcher in 8 cm Höhe ein Ansatzrohr trägt. Dasselbe ist von einem kleinen Kühler umgeben und mündet in ein starkwandiges Reagenzglas mit kurzem seitlichen Ansatz, welcher durch ein Chlorcalciumrohr verschlossen ist. Der Siedeaufsatz trägt ein Thermometer.

Zum Versuche selbst wurden 10 g Dibromid mit 20 g fein gepulvertem Alkali im Ölbad langsam erhitzt. Das Thermometer steigt auf 91° und bleibt konstant auf dieser Temperatur.

Im ersten Teil der Reaktion ist der Apparat so gestellt, dafs das Ansatzrohr als Rückflufskühler wirkt. Nach einstündigem Erhitzen wird das ganze abwärts gedreht, wodurch das Ansatzrohr zum Abflufskühler wird. In die Vorlage destilliert bei 91° eine wasserhelle Flüssigkeit von neutraler Reaktion. Die Ausbeute betrug 5,4 g d. i. 37 % d. Th.

Bei der Destillation ging der Körper von 90,5—91,5° (b = 715 mm) glatt über.

Analyse:

I. 0,2482 g Substanz gaben 0,3258 g CO_2 und 0,0858 g H_2O.

II. 0,2597 g Substanz gaben 0,3703 g Bromsilber.

Berechnet für C_4H_5Br: C 36,09 %, H 3,78 %, Br 60,13 %.

Gefunden: C 35,80 %, H 3,86 %, Br 60,68 %.

Die Brombestimmung mufste leider mit etwas unreinerem Produkte ausgeführt werden, worauf das Abweichen des gefundenen Bromgehaltes vom theoretischen Werte zurückzuführen ist.

Der vorliegende Körper ist Bromcyklobuten. Er bildet eine klare, schwere Flüssigkeit, mit einem spezifischen Gewichte von 1,5244 $\left(D\frac{0°}{4°}\right)$. Sie besitzt einen schwach stechenden Geruch und erstarrt beim Abkühlen nicht kristallinisch. In alkalisch alkoholischer Lösung zeigt sie sich permanganat unbeständig. Der Körper enthält also doppelte Bindung.

Bei absolutem Ausschlufs von Feuchtigkeit bleibt das Bromid wasserklar. Die geringsten Spuren dagegen rufen teilweises Verharzen und Braunfärbung hervor.

Oxydation von Bromcyklobuten.

Zur Aufklärung der Konstitution wurden 2 g Bromid in 100 ccm Alkohol gelöst. Die für ein Atom Sauerstoff berechnete Menge neutraler 2 proz. Permanganatlösung (1,59 g $KMnO_4$ in 79 ccm Wasser

mit 0,61 g $MgSO_4$) wurde unter Kühlung durch einen Frankensteinschen Rührer eingetragen, analog wie bei der Herstellung von Cyklobutendibromid die Bromlösung.

Es tritt sofort Entfärbung und Ausscheiden von Braunstein ein. Zum Schlufs wird noch ein Überschufs von 25 % der angewandten Menge Permanganat in gleicher Weise zugegeben.

Nach Abdestillieren des Alkohols im Vakuum erfolgte die weitere Oxydation mit Chromsäure (3,1 g CrO_3 und 4,53 g konz. H_2SO_4).

Ohne dafs Reduktion derselben zu bemerken war, trat starke Bromentwicklung ein.

Durch wiederholtes Erwärmen des Produktes auf dem Wasserbade wurde die Reaktion zu Ende geführt, das Brom durch Absaugen entfernt.

Das erschöpfende Ausäthern der mit fein gepulvertem Ammonsulfat gesättigten Lösung geschah an der Schüttelmaschine. Nach dem Abdampfen des Äthers hinterblieben 0,5 g (28 % der Theorie) einer schwach rosa gefärbten Kristallmasse, vom Schmelzpunkt 184—186°. Dieselbe erwies sich als bromfrei.

Bei der Titration verbrauchten 0,1045 g Substanz in 100 ccm Wasser gelöst 17,7 ccm $^1/_{10}$ n. Natronlauge.

Berechnet für Bernsteinsäure: 17,71 ccm $^1/_{10}$ n. Natronlauge. Bernsteinsäure schmilzt bei 185° (uncorr.).

Der erhaltene Körper ist also Bernsteinsäure, woraus sich für das Bromcyklobuten folgende Konstitution ergibt:

$$\begin{array}{l} CH{=}C\,.\,Br \\ |\qquad | \\ CH_2{-}CH_2 \end{array}$$

Die vorhandene Menge Monobromid war leider zu klein, um gröfsere Versuche noch damit anstellen zu können.

Doch wurden noch folgende kleinere Untersuchungen ausgeführt:

3. Bromcyklobuten und Chinolin.

Ein Rundkölbchen war durch einen kleinen Kühler mit einem zur Absorption von Acetylen dienenden Kaliapparat verbunden, welcher am Ende ein spitz ausgezogenes Glasröhrchen trug, um den Nachweis brennbarer Gase zu ermöglichen.

1,2 g Monobromid wurden mit 5 g reinem, trocknen Chinolin im Ölbad langsam auf 240° erhitzt und längere Zeit dieser Temperatur ausgesetzt. Acetylenbildung und Entweichen eines brennbaren Gases

traten nicht ein. Dagegen wurde der Kolbeninhalt schliefslich zähflüssig und erstarrte beim Erkalten zu einer tiefroten steinharten Masse.

Wie die nähere Untersuchung derselben ergab, reagiert das Monobromid analog dem Dibromid mit dem gröfsten Teil des angewandten Chinolins unter Bildung tief gelbrot gefärbter Substanzen.

Auch hier konnte ein Alkohol löslicher, sowie ein Alkohol unlöslicher Teil isoliert werden. Beide lösen sich leicht in konzentrierter Salzsäure mit stark gelbroter Farbe und lassen beim Versetzen der salzsauren Lösung flockige Niederschläge basischer Natur ausfallen.

Von eingehenderer Untersuchung wurde Abstand genommen.

4. Bromcyklobuten und Trimethylamin.

1,2 g Bromid wurden in der Kälte mit 4 g 24 proc. Trimethylaminlösung versetzt. Es zeigte sich sofort milchige Trübung und nach einigem Stehen feine, nadelförmige Kristallausscheidung.

Der Niederschlag ist enorm hygroskopisch und entwickelt mit Natronlauge schon in der Kälte Trimethylamin, durch Curcumapapier nachweisbar. Aufserdem trat schwacher, an Ketonbildung erinnernder Geruch auf.

Das flüssige Reaktionsprodukt wurde im Einschmelzrohr 12 Stunden auf 100° erhitzt. Doch zeigte sich nach dem Erkalten nur schwach gelbliche Färbung und sehr geringe Kristallausscheidung, zum Teil dunkel gefärbt.

Dreistündiges weiteres Erhitzen auf 140° vermehrte die Ausscheidung etwas. Das Erhitzen wurde unterbrochen, Wasser zugegeben und ausgeäthert. Nach dem Abdampfen des Äthers hinterblieb eine Spur gelben Öls, aus dem sich beim Erkalten unter starkem, kohlenwasserstoffähnlichem Geruch weifse Kristalle ausschieden. Vielleicht handelt es sich um ein Polymerisationsprodukt des Cyklobutadiëns.

Die wässerige Lösung ergab beim Eindampfen nur Spuren feiner Kristallausscheidung. Doch waren die vorliegenden Mengen zu gering, um damit nähere Untersuchungen anstellen zu können.

Curriculum vitae.

Der Verfasser vorliegender Arbeit über „Abkömmlinge des Cyklobutans“ wurde geboren am 9. September 1877 zu München als Sohn des Kgl. w. Rates Jos. Ritter und Edler von Schmaedel und seiner Frau Marie Edle von Schmaedel. Er besuchte das Kgl. Maximiliansgymnasium sowie das Kgl. Realgymnasium zu München, welch' letzteres er im Juli 1898 absolvierte. Nach einsemestrigem Studium an der technischen Hochschule zu München bezog er vier Semester die Universität Göttingen und darauf acht Semester die Universität München. Nachdem er dortselbst Ostern 1902 das Verbandsexamen und Ostern 1903 die Ergänzungsprüfung bestanden hatte, begann er in der organischen Abteilung des Laboratoriums der Wissenschaften zu München bei Herrn Geheimrat Dr. Adolf Ritter von Baeyer unter Leitung von Herrn Professor Dr. Richard Willstätter eine wissenschaftliche Arbeit, deren Resultate er in vorliegender Dissertation niedergelegt hat.